

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011283946 **Image available**

WPI Acc No: 1997-261851/199724

Organo-boron compounds - are used e.g. as photoinitiators for
 photopolymerisation of ethylenically unsaturated compounds

Patent Assignee: CIBA SPEZIALITAETENCHEMIE HOLDING AG (CIBA); CI
 BA

SPECIALTY CHEM HOLDING INC (CIBA); CIBA GEIGY AG (CIBA); CIB
 A SC

HOLDING AG (CIBA); CIBA SPECIALTY CHEM CORP (CIBA)

Inventor: CUNNINGHAM A F; KUNZ M; KURA H

Number of Countries: 017 Number of Patents: 022

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
GB 2307474	A	19970528	GB 9624338	A	19961122	199724
B						
DE 19648313	A1	19970528	DE 1048313	A	19961121	199727
FR 2741622	A1	19970530	FR 9614198	A	19961121	199729
AU 9671795	A	19970529	AU 9671795	A	19961115	199730
CA 2191050	A	19970525	CA 2191050	A	19961122	199739
JP 9188685	A	19970722	JP 96329208	A	19961125	199739
SG 43445	A1	19971017	SG 9611342	A	19961122	199801
NL 1004597	C2	19980107	NL 961004597	A	19961122	199813
KR 97028791	A	19970624	KR 9655513	A	19961120	199826
BR 9605697	A	19980818	BR 965697	A	19961125	199839
BE 1010761	A5	19990105	BE 96975	A	19961122	199906
ES 2126499	A1	19990316	ES 962464	A	19961122	199918
US 5952152	A	19990914	US 96755380	A	19961121	199944
ES 2126499	B1	19991116	ES 962464	A	19961122	200001
GB 2307474	B	19991215				200001
AT 9602040	A	20000115	AT 962040	A	19961122	200009
AU 717137	B	20000316	AU 9671795	A	19961115	200024
AT 406775	B	20000715	AT 962040	A	19961122	200041
IT 1286500	B	19980715	IT 96MI2438	A	19961122	200044
US 6210863	B1	20010403	US 96755380	A	19961121	200120
			US 99314391	A	19990519	
CN 1158854	A	19970910	CN 96121743	A	19961122	200141
CH 691595	A5	20010831	CH 962822	A	19961114	200152

Priority Applications (No Type Date): CH 953342 A 19951124

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
GB 2307474	A		69	C07F-005/02	
DE 19648313	A1		41	C07F-005/02	
FR 2741622	A1		87	C07F-005/02	

AU 9671795	A	C07F-005/02	
CA 2191050	A	C07F-005/02	
JP 9188685	A	42 C07F-005/02	
SG 43445	A1	C07F-005/02	
NL 1004597	C2	80 C07F-005/02	
KR 97028791	A	G03C-001/72	
BR 9605697	A	C08K-005/55	
BE 1010761	A5	G03F-000/00	
ES 2126499	A1	C07F-005/02	
US 5952152	A	G03C-005/00	
ES 2126499	B1	C07F-005/02	
AT 9602040	A	C08F-002/50	
AU 717137	B	C07F-005/02	Previous Publ. patent AU 9671795
AT 406775	B	C08F-002/50	Previous Publ. patent AT 9602040
IT 1286500	B	C08F-000/00	
US 6210863	B1	G03F-007/027	Div ex application US 96755380
			Div ex patent US 5952152
CN 1158854	A	C07F-005/02	
CH 691595	A5	C07F-005/02	

Abstract (Basic): GB 2307474 A

A compound of formula (I) or (I') is claimed.

In the formulae, R1 and R2 = phenyl or other aromatic hydrocarbon

(optionally with heteroatom) optionally substituted 1-5 times by 1-20C

alkyl, 2-20C alkyl which is interrupted by O, S(O)p or NR5, or are

substituted by OR6, R6S(O)p, R6S(O)2O, R7R8N, R6OC(O), R7R8NC(O),

R9C(O), R9R10R11Si, R9R10R11Sn, R12R13B, halogen, R9R10P(O)q and/or CN,

with the proviso that the phenyl radical or the aromatic hydrocarbon

radicals are substituted in at least one o-position, or R1 and R2 are

1-10C alkyl which is substituted by R9R10R11Si, or R1 and R2 form

bridges to produce structures of formula (II), (IIa) or (IIb) in which

the aromatic rings are optionally substituted by 1-20C alkyl, 2-20C

alkyl which is interrupted by O, S(O)p or NR5, or are substituted by

OR6, R6S(O)p, R6S(O)2O, R7R8N, R6OC(O), R7R8NC(O), R9C(O), R9R

10R11Si,
 R9R10R11Sn, halogen, R9R10P(O)q and/or R12R13B; R2a = phenylene or
 other divalent aromatic hydrocarbon (optionally with heteroatom)
 optionally substituted 1-5 times by 1-20C alkyl, 2-20C alkyl which is
 interrupted by O, S(O)p or NR5, or are substituted by OR6, R6S(O)p,
 R6S(O)2O, R7R8N, R6OC(O), R7R8NC(O), R9C(O), R9R10R11Si, R9R10R11Sn,
 R12R13B, halogen, R9R10P(O)q and/or CN, or R2a = phenyl-1-6C alkylene;
 R3 = 1-20C alkyl substituted by R9R10R11Si, or is phenyl or other
 aromatic hydrocarbon (optionally with heteroatom) optionally
 substituted 1-5 times by 1-20C alkyl, 2-20C alkyl which is interrupted
 by O, S(O)p or NR5, or are substituted by OR6, R6S(O)p, R6S(O)2O,
 R7R8N, R6OC(O), R7R8NC(O), R9C(O), R9R10R11Si, R9R10R11Sn, R12R13B,
 halogen, R9R10P(O)q and/or CN; R4 = 2-20C alkyl which is interrupted by
 O, S(O)p and/or NR5 or is phenyl, other aromatic hydrocarbon, 1-20C
 alkyl, 3-12C cycloalkyl, 2-8C alkenyl, phenyl-1-6C alkyl or naphthyl-1-3C
 alkyl optionally substituted by OR6, R6S(O)p, R6S(O)2O, R7R8N, R6OC(O),
 R7R8NC(O), R9C(O), R9R10R11Si, R9R10R11Sn, R12R13B, halogen, R9R10P(O)q
 and/or CN; E = R14R15R16P, R6R6aS or R8R8aR7N; Y = (CH2)n, CH=CH, C(O),
 NR5, O, S(O)p or a group of formula (i); n = 0, 1 or 2, m = 2 or 3; p = 0,
 1 or 2; q = 0 or 1; R5 = H, 1-12C alkyl or phenyl-1-6C alkyl or phenyl
 which are optionally substituted 1-5 times by 1-6C alkyl, 1-12C alkoxy
 or halogen; R6 and R6a = as R5 except H; R7, R8 and R8a = 1-12C alkyl,
 3-12C cycloalkyl or phenyl-1-6C alkyl or phenyl which are optionally
 substituted 1-5 times by 1-6C alkyl, 1-12C alkoxy, R6OC(O), CN and/or
 halogen, or R7 and R8, together with the N to which they are attached,
 form a 5- or 6-membered ring which

may additionally contain O or S atoms; R9, R10 and R11 = 1-12C alkyl, 3-12C cycloalkyl or phenyl-1-6C alkyl or phenyl which are optionally substituted 1-5 times by 1-6C alkyl, 1-12C alkoxy and/or halogen; R12 and R13 = as for R9, R10 and R11, or R12 and R13 may, together with the B to which they are attached, form a 5- or 6-membered ring; R14, R15 and R16 = 1-12C alkyl, 2-12C alkenyl, 3-12 C cycloalkyl (optionally substituted by R6OCO, or CN) or phenyl-1-6C alkyl or phenyl (optionally substituted 1-5 times by 1-6C alkyl, 1-12C alkoxy or halogen); G = a radical which is able to form positive ions; and if R1, R2 and R3 = 2,4,6-trimethylphenyl, R4 is not 2-20C alkyl or 2-8C alkenyl.

Also claimed are: (i) a composition comprising: (a) ethylenically unsaturated photopolymerisable compound(s); and (b) compound(s) of formula (I) or (I') where all substituents are as above, except R3 which can additionally be 1-4C alkyl; (ii) a process for the photopolymerisation of non-volatile monomeric, oligomeric or polymeric compounds containing ethylenically unsaturated double bond(s); (iii) a substrate which is coated on its surface(s) with a composition as in (i); (iv) a process for the photographic production of relief images which comprises subjecting a coated substrate as in (iii) to imagewise exposure and removing the unexposed areas with a solvent; (v) a process for producing relief images which comprises exposing a coated substrate as in (iii) by means of a movable laser beam (without mask) and subsequently removing the unexposed areas with a solvent; and (vi) a process for the thermal polymerisation of compounds containing ethylenically unsaturated double bonds, which comprises using (I) as an initiator.

USE - The compounds finds their use (claimed) as photoinitiators

for the photopolymerisation of ethylenically unsaturated compounds.

Their use is also claimed specifically as initiators for the thermal

polymerisation of compounds containing ethylenically unsaturated double

bonds. The use of the composition is claimed for the production of

pigmented and non-pigmented coating materials, powder coatings

printing inks, printing plates, adhesives, dental compositions

waveguides, optical switches, colour proofing systems, glass fibre

cable coatings, screen printing stencils and resist materials, for

encapsulating electrical and electronic components, for photographic

reproduction, for producing composite compositions, for producing

magnetic recording materials, for producing three-dimensional objects

by means of stereo-lithography and for producing image-recording

material, especially for holographic recordings.

ADVANTAGE - The compounds are highly stable and reactive and

provide an extensive range of applications of photoinitiators.

Dwg.0/0

Derwent Class: A18; A28; A60; D21; E19; G02; G03; G06; L03; P83; P84; T03;

U11; V04; V07

International Patent Class (Main): C07F-005/02; C08F-000/00; C08F-002/50;

C08K-005/55; G03C-001/72; G03C-005/00; G03F-000/00; G03F-007/027

International Patent Class (Additional): A61K-006/00; B29C-067/00;

C07F-007/08; C07F-007/10; C07F-007/22; C07F-009/54; C07F-019/00;

C08F-002/20; C08F-002/46; C08F-002/48; C08F-004/52; C08G-085/00;

C08K-005/56; C08K-005/57; C09B-023/06; C09B-057/00; C09B-069/02;

C09B-069/06; C09D-004/00; C09D-004/06; C09D-005/03; C09D-005/32;

C09D-005/46; C09D-011/02; C09D-011/10; C09D-133/14; C09D-201/02;

C09K-015/32; G03C-009/08; G03F-007/00; G03F-007/028; G03F-007/02

9;

G03F-007/038

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 48 313 A 1

⑳ Aktenzeichen: 196 48 313.1
㉑ Anmeldetag: 21. 11. 96
㉒ Offenlegungstag: 28. 5. 97

㉓ Int. Cl. 8:
C 07 F 5/02
C 07 F 19/00
C 08 F 2/46
C 08 F 4/52
C 09 B 69/08
C 09 K 15/32
C 09 D 4/00
C 09 D 5/48
C 09 D 11/10
C 09 D 201/02
A 61 K 6/00
G 03 F 7/00

DE 196 48 313 A 1

// C07F 7/08, C09D 7/12, C09B 11/28, 23/01, 57/00, C09D 183/10, 167/07, 175/16, 171/00, 129/10, 109/00, 133/00

㉔ Unionspriorität: ㉕ ㉖ ㉗
24.11.95 CH 3342/95

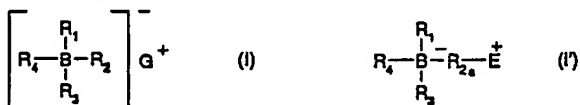
㉘ Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

㉙ Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

㉚ Erfinder:
Cunningham, Allan Francis, Marly, CH; Kunz, Martin,
79588 Efringen-Kirchen, DE; Kura, Hisatoshi,
Takarazuka, Hyogo, JP

㉛ Borat-Coinitiatoren für die Photopolymerisation

㉜ Verbindungen der Formel I oder I'



worin, R_1 und R_2 unabhängig voneinander z. B. für einen aromatischen Kohlenwasserstoff stehen, mit der Maßgabe, daß der aromatische Kohlenwasserstoffrest in mindestens einer o-Position substituiert ist, oder R_1 und R_2 z. B. unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, bedeuten; R_3 z. B. für einen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoff steht; R_4 für C_1 - C_{20} -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, oder einen aromatischen Kohlenwasserstoff steht; R_5 z. B. C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl bedeutet; E für $R_{14}R_{15}R_{16}P$ oder $R_7R_8R_9N$ steht; R_7 , R_8 und R_9 und R_{10} und R_{11} z. B. unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl bedeuten; R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander für substituiertes Phenyl stehen und G für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann, mit der Maßgabe, daß, wenn R_1 , R_2 und R_3 2,4,6-Trimethylphenyl bedeuten, R_4 kein C_2 - C_{20} -Alkyl oder C_2 - C_8 -Alkenyl ist, sind als besonders reaktive Photoinitiatoren zu verwenden.

DE 196 48 313 A 1

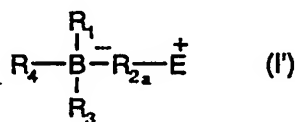
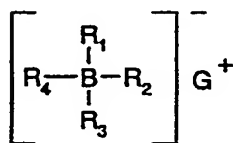
Beschreibung

Die Erfindung betrifft hochreaktive Borat-Photoinitiator Verbindungen, Zusammensetzungen enthaltend di s Verbindungen, sowie die Verwendung der Verbindungen.

Die Verwendung von Boraten als Photoinitiatoren in Kombination mit Coinitiatoren ist im Stand der Technik bekannt. So offenbaren beispielsweise die US Patente 4,772,530, 4,772,541 und 5,151,520 Triarylalkylboratanionen mit kationischen Farbstoffen, wie z. B. Cyaninen, Rhodaminen usw., als Gegenionen. Diese Verbindungen werden als Photoinitiatoren eingesetzt. Im US Patent 4,954,414 werden kationische Übergangsmetallkomplexe zusammen mit Triarylalkylboratanionen in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet. Bekannt ist auch aus dem US Patent 5,055,372 die Verwendung von quarternären Ammoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylammonium, Pyridinium, Cetylpyridinium usw., als kationische Gegenionen zum Triarylalkylborat. In dieser Publikation werden die Borate in Verbindung mit aromatischen Ketoninitiatorverbindungen als Coinitiatoren in photohärtbaren Materialien eingesetzt. In der EP-A-555 058 und JP-A Hei 5 255347 werden Borate, unter anderen auch Trimesitylbutylborat, als Coinitiatoren für (Oxo)sulfoniumkomplexe verwendet.

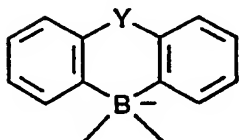
In der Technik besteht für den umfangreichen Anwendungsbereich von Photoinitiatoren ein Bedarf an stabilen reaktiven Verbindungen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Monoboratverbindungen, welche an mindestens zwei Arylresten in ortho-Position substituiert sind, diese Eigenschaften in hohem Masse besitzen. Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formeln I und I'

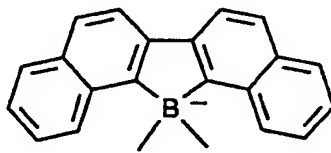


worin

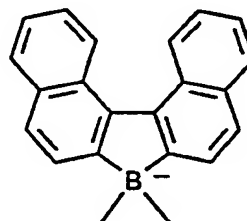
R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, stehen, wobei diese Reste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$ oder/und CN substituiert sind, mit der Maßgabe, daß der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffreste in mindestens einer o-Position substituiert sind, oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, bedeuten oder die Reste R_1 und R_2 Brücken bilden, wobei Strukturen der Formel II, IIa oder IIb



(II)



(IIa)



(IIb)

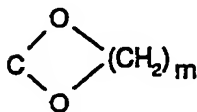
entstehen, wobei die aromatischen Ringe in den Formeln II, IIa oder IIb unsubstituiert sind oder mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$ oder/und $R_{12}R_{13}B$ substituiert sind;

R_{2a} für Phenylen oder einen anderen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, steht, wobei diese Reste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$ oder/und CN substituiert sind, oder R_{2a} Phenyl- C_1-C_6 -Alkylen bedeutet;

R_3 für C_1-C_{20} -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, steht, wobei der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffreste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$ oder/und CN substituiert sind;

R_4 Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenes C_2-C_{20} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Naphthyl- C_1-C_3 -alkyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl, andere aromatischer Kohlenwasserstoffrest, C_1-C_{20} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Naphthyl- C_1-C_3 -alkyl unsubsti-

tiert sind oder mit OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$, oder/und CN substituiert sind;
 E für $R_{14}R_{15}R_{16}P$, $R_6R_{6a}S$ oder $R_8R_{8a}R_7N$ steht;
 Y für $(CH_2)_n$, $CH=CH$, $C(O)$, NR_5 , O , $S(O)_p$ oder



steht;

n 0, 1 oder 2 bedeutet;

m 2 oder 3 ist;

p 0, 1 oder 2 bedeutet;

q 0 oder 1 ist;

R_5 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl oder Phenyl, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R_6 und R_{6a} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R_7 , R_8 und R_{8a} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind, oder R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, welcher zusätzlich O- oder S-Atome enthalten kann;

R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind, oder R_{12} und R_{13} zusammen mit dem B-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden;

R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_2-C_{12} -Alkenyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, wobei die Reste C_1-C_{12} -Alkyl, C_2-C_{12} -Alkenyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl unsubstituiert oder mit R_6OCO oder CN substituiert sind, oder R_{14} , R_{15} und R_{16} unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten; und

G für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann, mit der Maßgabe, daß, wenn R_1 , R_2 und R_3 2,4,6-Trimethylphenyl bedeuten, R_4 kein C_2-C_{20} -Alkyl oder C_2-C_8 -Alkenyl ist.

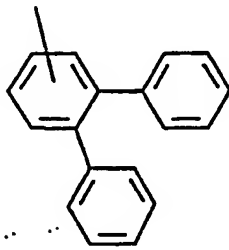
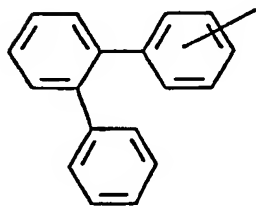
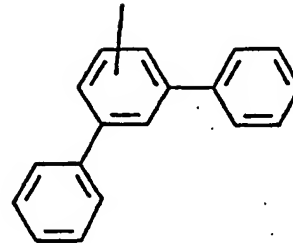
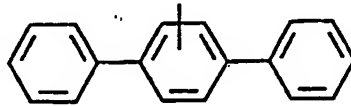
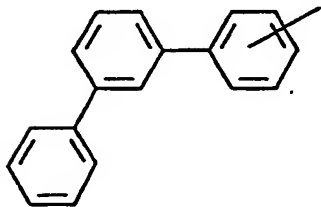
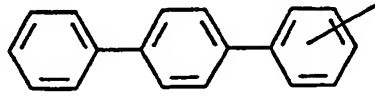
Diese Verbindungen sind in Kombination mit Coinitiatoren sehr reaktive Initiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

Die Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 , sofern sie nicht für mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiertes C_1-C_{20} -Alkyl stehen, einen in ortho Stellung zu der Bindung zum Boratom substituierten Phenylring oder einen anderen in ortho Stellung zum Boratom sterisch gehinderten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellt. Unter Substitution in ortho Stellung wird hier allgemein eine Bindung in o-Position des Arylrings zum Borzentralatom, also z. B. auch ein annellierter Ring, verstanden. Gemäß dieser Definition sind damit auch einige mehrcyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Naphthyl, in o-Position zur Bindung zum Borzentralatom substituierte Ringe.

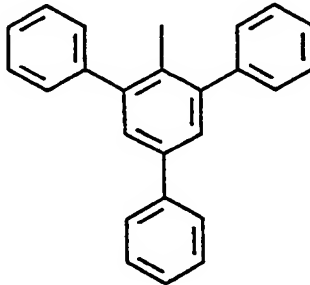
Aromatische Kohlenwasserstoffe, wie sie in den erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten sein können, können z. B. ein oder mehrere, insbesondere 1 oder 2, Heteroatome enthalten. Als Heteroatome kommen z. B. N, O, P oder S, bevorzugt N oder O, in Frage. Beispiele für aromatische Kohlenwasserstoffe sind: Phenyl, α - und β -Naphthyl, Stilbenyl, Biphenyl, o-, m-, p-Terphenyl, Triphenylphenyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Furan-2-yl oder Furan-3-yl, Thiophen-2-yl oder Thiophen-3-yl, Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl oder Pyridin-4-yl, Chinolyl oder Isochinolyl.

Stilbenyl ist . Biphenyl bedeutet 

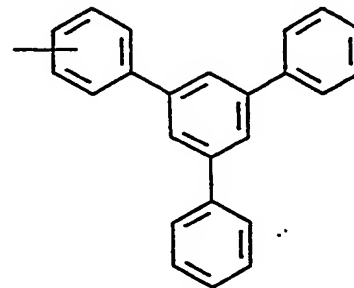
o-, m- oder p-Terphenyl sind



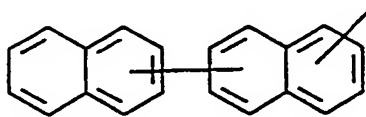
Triphenylphenyl bedeutet



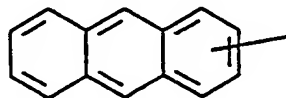
oder



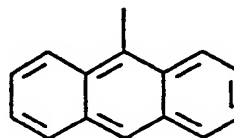
Binaphthyl ist

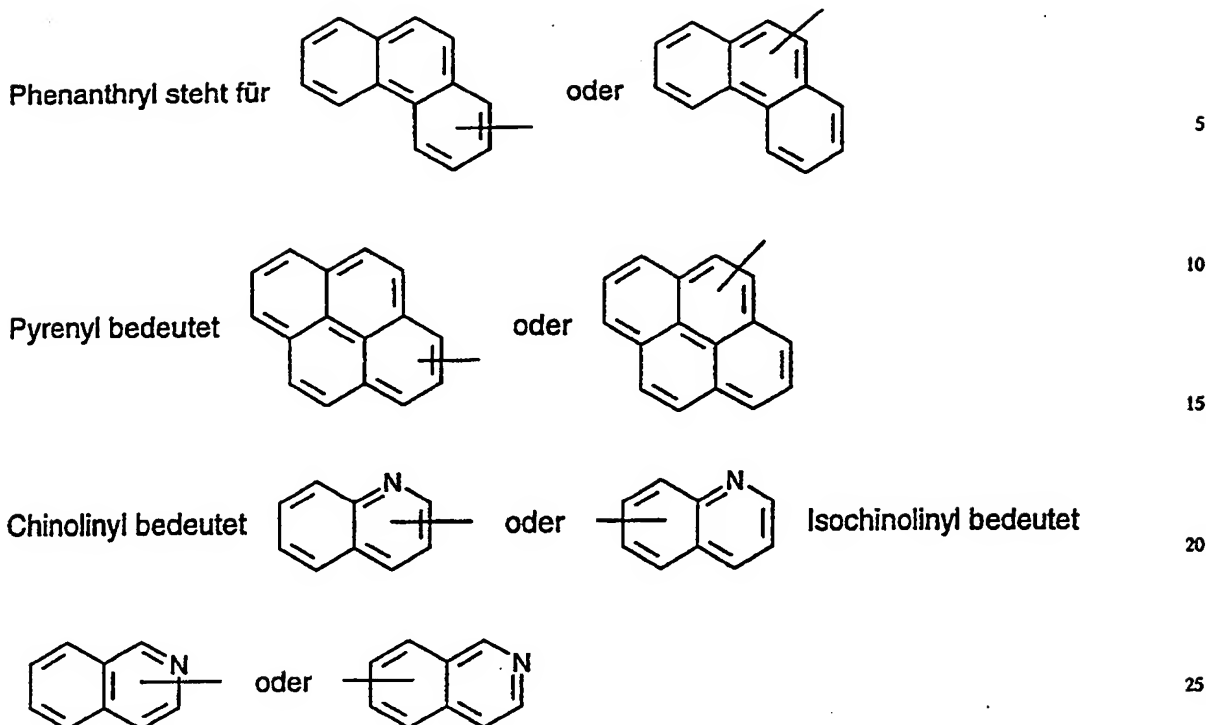


Anthracyl bedeutet



oder





Furanyl ist Furan-2-yl oder Furan-3-yl. Thiophenyl bedeutet Thiophen-2-yl oder Thiophen-3-yl. PyridinyI steht für Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl oder Pyridin-4-yl. 30

Sind die Reste Phenyl, Stilbenyl, Biphenyl, o-, m- oder p-Terphenyl, Triphenylphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Ferrocenyl, Furanyl, Thiophenyl, PyridinyI, ChinolinyI oder IsochinolinyI substituiert, so sind sie ein- bis vierfach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach substituiert. Substituenten am Phenylring befinden sich vorzugsweise in 2-, in 2,6- oder in 2,4,6-Stellung des Phenylrings. 35

C_1-C_{20} -Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C_1-C_{12} -, C_1-C_8 -, C_1-C_6 - oder C_1-C_4 -Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Icosyl. Beispielsweise ist R_4 C_1-C_8 -Alkyl, insbesondere C_1-C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl oder Butyl. Sind R_1 , R_2 , R_3 und R_4 mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiertes C_1-C_{20} -Alkyl, so handelt es sich bei dem Alkylrest z. B. um C_1-C_{12} -, insbesondere um C_1-C_8 -, vorzugsweise um C_1-C_4 -Alkyl. Besonders bevorzugt ist Methyl. 40

C_1-C_{12} -Alkyl und C_1-C_6 -Alkyl sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z. B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome. R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} und R_{13} sind z. B. C_1-C_8 -, insbesondere C_1-C_6 -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl oder Butyl. C_1-C_6 -Alkyl-Substituenten für Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl sind, insbesondere C_1-C_4 -Alkyl, z. B. Methyl oder Butyl. 45

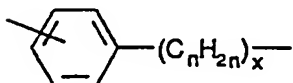
C_2-C_{20} -Alkyl, das ein oder mehrmals durch $-O-$, $S(O)_p-$ oder $-NR_5-$ unterbrochen ist, ist beispielsweise 1-9, z. B. 1-7 oder 1 oder 2 mal durch $-O-$, $S(O)_p-$ oder $-NR_5-$ unterbrochen. Es ergeben sich z. B. Struktureinheiten wie $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, mit $y = 1-9$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2SCH_3$ oder $-CH_2-N(CH_3)_2$. 50

C_3-C_{12} -Cycloalkyl bedeutet z. B. Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl.

C_2-C_8 -Alkenyl-Reste können ein- oder mehrfach ungesättigt sein und sind beispielsweise Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 5-Hexenyl oder 7-Octenyl, insbesondere Allyl. R_4 als C_2-C_8 -Alkenyl ist z. B. C_2-C_6 -, insbesondere C_2-C_4 -Alkenyl. 55

Phenyl- C_1-C_6 -alkyl bedeutet z. B. Benzyl, Phenylethyl, α -Methylbenzyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl oder α , α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl. Bevorzugt ist Phenyl- C_1-C_4 -alkyl, insbesondere Phenyl- C_1-C_2 -alkyl. Substituiertes Phenyl- C_1-C_6 -alkyl ist ein- bis vierfach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Phenylring substituiert.

Phenyl- C_1-C_6 -alkylen hat zwei freie Bindungen, wovon eine am Phenylring, die andere im Alkylenrest ist: 60



mit $x = 1$ bis 6.

Substituiertes Phenyl ist ein- bis fünffach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am

Phenylring substituiert.

Naphthyl-C₁—C₃-alkyl ist beispielsweise Naphthylmethyl, Naphthylethyl, Naphthylpropyl oder Naphthyl-1-methylethyl, insbesondere Naphthylmethyl. Dabei kann sich die Alkyleinheit sowohl in 1- als auch in 2-Stellung des Naphthylringes befinden. Substituiertes Naphthyl-C₁—C₃-alkyl ist ein- bis vierfach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach an den aromatischen Ringen substituiert.

C₁—C₁₂-Alkoxy steht für lineare oder verzweigte Reste und bedeutet z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyl-oxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor, Fluor und Brom, vorzugsweise Chlor und Fluor.

Ist C₁—C₂₀-Alkyl ein oder mehrmals mit Halogen substituiert, so sind z. B. 1 bis 3 oder 1 oder 2 Halogensubstituenten am Alkylrest.

Bilden R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der außerdem noch O- oder S-Atome enthalten kann, so handelt es sich dabei z. B. um gesättigte oder ungesättigte Ringe, beispielsweise um Aziridin, Pyrrol, Pyrrolidin, Oxazol, Thiazol, Pyridin, 1,3-Diazin, 1,2-Diazin, Piperidin oder Morphin.

Als Gegenion G⁺ zum negativen Borat in der Formel I sind allgemein Reste geeignet, welche positive Ionen bilden können.

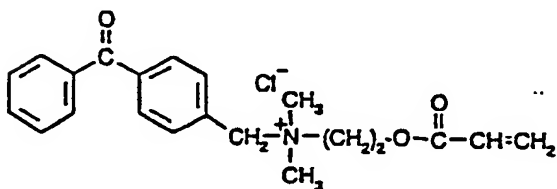
Dies sind beispielsweise Alkalimetalle, insbesondere Lithium oder Natrium, quarternäre Ammoniumverbindungen, Farbstoffkationen oder kationische Übergangsmetallkoordinationskomplex-Verbindungen. Bevorzugt sind Ammonium, Tetraalkylammonium oder Farbstoffkationen. Beispiele für Tetraalkylammonium sind insbesondere Tetramethylammonium oder Tetra-butylammonium, geeignet sind aber auch Trisalkylammoniumionen, z. B. Trimethylammonium. Geeignet sind Phosphonium- und Ammoniumgegenionen der Formeln ⁺PR_wR_xR_yR_z und ⁺NR_wR_xR_yR_z, wobei R_w, R_x, R_y, R_z unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Phenyl oder Arylalkyl bedeuten. Substituenten für diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-Phenyl- oder Arylalkyl-Reste sind z. B. Halogenid, Hydroxy, Heterocycloalkyl (z. B. Epoxy, Aziridyl, Oxetanyl, Furanyl, Pyrrolidinyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Tetrahydrofuranyl, usw.), Dialkylamino, Amino, Carboxy, Alkyl- und Arylcarbonyl und Aryloxy- und Alkoxy-carbonyl. Der tetravalente Stickstoff kann auch Mitglied eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes sein, wobei dieser Ring wiederum an andere Ringsysteme anneliert werden kann. Diese Systeme können auch zusätzliche Heteroatome enthalten, wie z. B. S, N, O.

Der tetravalente Stickstoff kann auch Mitglied eines polycyclischen Ringsystemes sein, z. B. Azoniapropellan. Diese Systeme können auch weitere Heteroatome enthalten, wie z. B. S, N, O.

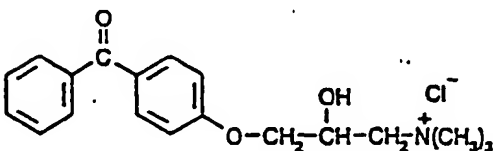
Ebenfalls geeignet sind Polyammonium- und Polyphosphoniumsalze, im besonderen die Bissalze, wobei die gleichen Substituenten wie oben für die "mono"-Verbindungen beschrieben sind, vorhanden sein werden können.

Die Ammonium- und Phosphoniumsalze können auch mit neutralen Farbstoffen (z. B. Thioxanthenen, Thioxanthonen, Coumarinen, Ketocoumarinen, usw.) substituiert werden. Solche Salze werden von der Reaktion von den mit reaktiven Gruppen (z. B. Epoxy, Amino, Hydroxy, usw.) substituierten Ammonium- und Phosphoniumsalze mit geeigneten Derivaten von neutralen Farbstoffen erhalten. Entsprechende Beispiele sind in der EP-A 224967 beschrieben (Quantacure QTX).

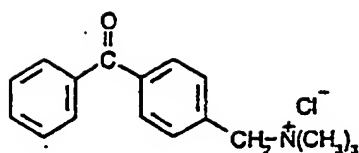
Ebenso können Ammonium- und Phosphoniumsalze auch mit farblosen Elektronenakzeptoren (z. B. Benzophenonen) substituiert werden: Beispiele dafür sind Quantacure ABQ



Quantacure BPQ



und Quantacure BTC



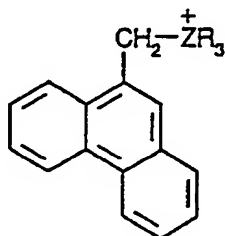
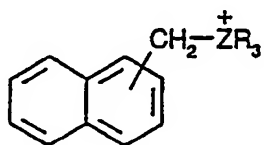
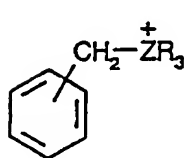
5

der Firma International Bio-Synthetics.

Weitere interessante quaternäre Ammoniumverbindungen sind z. B. Trimethylcetylammmonium oder Cetylpyridinium.

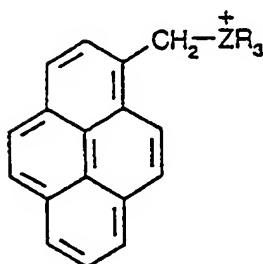
10

Als positive Gegenionen G^+ in der Verbindung der Formel I sind z. B. auch folgende Ionen einzusetzen:



15

20

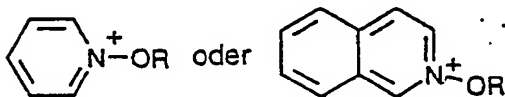


25

30

worin Z für P, N oder S steht und R einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet. Ebenfalls geeignet sind Verbindungen wie z. B.

35



40

(beschrieben von Yagci et al in J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. 1992, 30, 1987 und Polymer 1993, 34(6), 1130). oder wie z. B.

45



50

mit R' = unsubstituiertes oder substituiertes Benzyl oder Phenacyl (beschrieben in JP-A Hei 7 70221). Bei diesen Verbindungen können die aromatischen Ringe im Pyridinium auch substituiert sein.

Unter dem Begriff Tetra(C_1-C_4 -alkyl)ammonium sind Verbindungen der folgenden Formel zu verstehen: $N(C_1-C_4\text{-Alkyl})_4^+$, wobei C_1-C_4 -Alkyl die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome haben kann. Beispiele für entsprechende Ammoniumverbindungen sind Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium oder Tetrabutylammonium, insbesondere Tetramethylammonium und Tetrabutylammonium. Benzyl-tri(C_1-C_4 -alkyl)ammonium bedeutet $C_6H_5-CH_2-N(C_1-C_4\text{-Alkyl})_3^+$, wobei C_1-C_4 -Alkyl die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome haben kann.

55

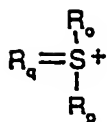
Beispiele für solche Reste sind Benzyltrimethylammonium, Benzyltriethylammonium, Benzyltripropylammonium und Benzyltributylammonium, insbesondere Benzyltrimethylammonium und Benzyltributylammonium.

60

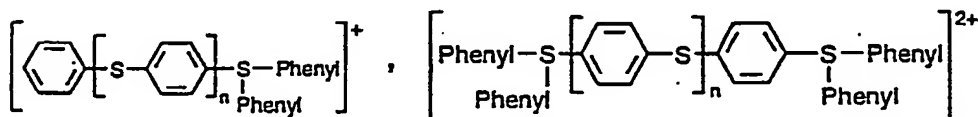
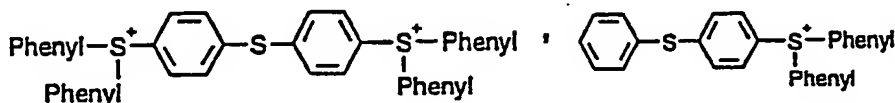
Als positive Gegenionen G^+ zum Borat sind auch weitere Oniumionen, wie z. B. Iodonium- oder Sulfoniumionen einsetzbar.

Beispiele für solche Gegenionen zum Borat sind Reste der Formel

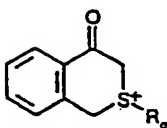
65



wie sie z. B. in der EP-A 555058 und der EP-A 690074 beschrieben sind. Außerdem interessant als Gegenionen sind



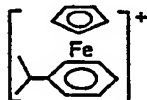
Weiterhin geeignete Gegenionen für die erfindungsgemäßen Borate sind Kationen der Formel



worin R_g für einen Alkylrest, insbesondere Ethyl, oder Benzyl steht und der aromatische Ring weitere Substituenten tragen kann.

Weitere geeignete Gegenionen sind Haloniumumionen, insbesondere Diaryliodoniumionen, wie z. B. in der EP-A 334056 und der EP-A 562897 beschrieben.

Geeignet sind aber auch Kationen von Ferroceniumsalzen, wie z. B. in der EP-A 94915 und der EP-A 109851 beschrieben, beispielsweise



Weitere geeignete "Onium"-Kationen, wie Ammonium, Phosphonium, Sulfonium, Iodonium, Selenium, Arsonium, Tellonium, Bismuthonium sind z. B. in der japanischen Patentanmeldung Hei 6 266102 beschrieben.

Beispiele für kationische Übergangsmetallkomplex-Verbindungen, welche als Gegenion geeignet sind, sind im US Patent 4,954,414 beschrieben. Besonders interessant sind Bis(2,2'-bipyridin)(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)-ruthenium, Tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)-ruthenium, Tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)-eisen, Tris(2,2',2''-terpyridin)-ruthenium, Tris(2,2'-bipyridin)-ruthenium und Bis(2,2'-bipyridin)(5-chloro-1,10-phenanthrolin)-ruthenium.

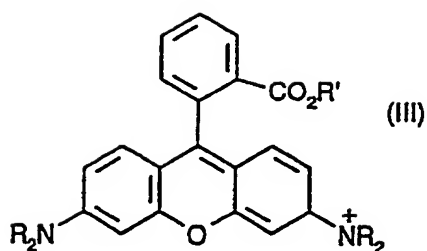
Als Gegenion geeignete Farbstoffe sind solche ohne Säuregruppen, beispielsweise Kationen von Triarylmethanen, z. B. Malachit Grün, Indolinen, Thiazinen, z. B. Methylen Blau, Xanthonen, Thioxanthonen, Oxazinen, Acridinen, Cyaninen, Rhodaminen, Phenazinen, z. B. Safranin, bevorzugt Cyaninen, Safranin und Thioxanthonen.

Wenn die Verbindungen der Formel I als Gegenion keinen Farbstoff enthalten und gleichzeitig das entsprechende Borat nicht ausreichend absorptionsfähig ist, so ist es zweckmäßig für den Photopolymerisationsprozeß mindestens einen Coinitiator bzw. eine Elektronenakzeptorverbindung zuzugeben. Der Begriff Coinitiator steht in dieser Anmeldung für Sensibilisatoren und Elektronenakzeptorverbindungen, wie z. B. Thioxanthone, Reaktionsbeschleuniger, wie z. B. Amine, Thiole usw. oder Farbstoffe. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Farbstoffe. Geeignete Farbstoffe, welche als Coinitiatoren zugesetzt werden können, sind z. B. im US Patent 5,151,520 beschrieben. Es sind beispielsweise Triarylmethane, z. B. Malachit Grün, Indoline, Thiazine, z. B. Methylen Blau, Xanthone, Thioxanthone, Oxazine, Acridine oder Phenazine, z. B. Safranin.

Als Cointiator können auch die oben beschriebenen Übergangsmetallkomplex-Verbindungen oder Oniumionverbindungen verwendet werden.

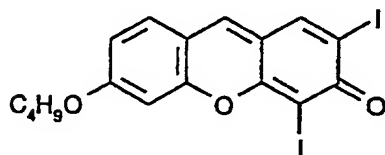
Es können kationische, neutrale oder anionische Farbstoffe als Coinitiatoren für die erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden.

Besonders geeignete kationische Farbstoffe sind Malachit Grün, Methylen Blau, Safranin O, Rhodamine der Formel III

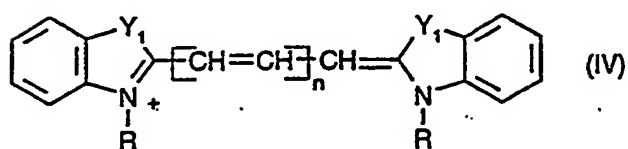


worin R und R' für Alkyl- oder Arylreste stehen, z. B. Rhodamin B, Rhodamin 6G oder Violamin R, außerdem Sulforhodamin B oder Sulforhodamin G.

Andere geeignete Farbstoffe sind Fluorone, wie sie z. B. von Neckers et al. in J. Polym. Sci., Part A, Poly. Chem., 1995, 33, 1691–1703 beschrieben sind. Besonders interessant ist

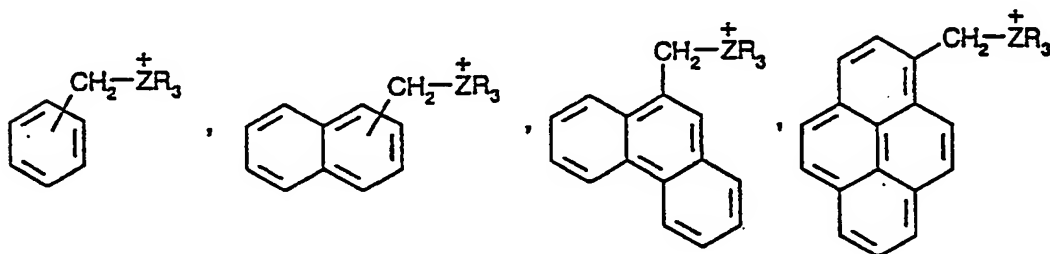


Beispiele für weitere geeignete Farbstoffe sind Cyanine der Formel IV



worin R = Alkyl; n = 0, 1, 2, 3 oder 4 und Y₁ = CH=CH, N-CH₃, C(CH₃)₂, O, S oder Se bedeutet. Bevorzugt sind Cyanine, worin Y₁ in Formel IV C(CH₃)₂ oder S ist.

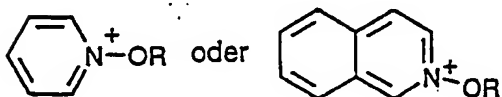
Außerdem sind folgende Farbstoffverbindungen als Coinitiatoren geeignet:



worin

Z für P, N oder S steht und R einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet. Bevorzugt sind Verbindungen der obigen Formeln, worin ZR₃ für N(CH₃)₃, N(C₂H₅)₃ oder P(C₆H₅)₃ steht.

Ebenfalls geeignet sind Verbindungen wie z. B.



wie sie z. B. von Yagci et al. in J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. 1992, 30, 1987 und Polymer 1993, 34(6), 1130 beschrieben sind. Oder Verbindungen wie z. B.



mit R' = unsubstituiertes oder substituiertes Benzyl oder Phenacyl (beschrieben in JP-A Hei 770221). Bei diesen

V rbindungen können die aromatischen Ringe im Pyridinium auch substituiert sein.

Andere geeignete Farbstoff sind beispielsweise dem US Patent 4,902,604 zu entnehmen. Es handelt sich um Azulen-Farbstoffe. Insbesondere interessant als Cointiatoren für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind die in den Spalten 10 und 11 dieses Patentes in der Tabelle angegebenen Verbindungen 1—18.

Weitere geeignete Farbstoff sind z. B. Merocyanin-Farbstoffe, wie sie im US Patent 4,950,581 von Spalte 6, Zeile 20 bis Spalte 9, Zeile 57 beschrieben sind.

Als Cointiatoren für die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Photoinitiatoren können auch Coumarin-Verbindungen verwendet werden. Beispiele dafür sind im US Patent 4,950,581 in den Spalten 11, Zeile 20 bis Spalte 12, Zeile 42 angegeben.

Andere geeignete Cointiatoren sind Xanthone oder Thioxanthone wie sie z. B. Im US Patent 4,950,581, Spalte 12, Zeile 44 bis Spalte 13, Zeile 15 beschrieben sind.

Es können als Cointiatoren beispielsweise auch anionische Farbstoff-Verbindungen eingesetzt werden. So sind z. B. auch Rose Bengal, Eosin oder Fluorescein als Cointiatoren geeignet. Weitere geeignete Farbstoffe, wie z. B. aus der Triarylmethan- oder Azoklasse, sind z. B. im US Patent 5,143,818 beschrieben.

Andere geeignete Elektronenakzeptorverbindungen sind weiter unten angegeben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Phenyl, welches in mindestens einer o-Position mit C_1-C_6 -Alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ oder/und Halogen substituiert ist, bedeuten, oder R_1 und R_2 o-Terphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Chinolinylnyl oder Isochinolinylnyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1-C_6 -Alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ oder/und Halogen substituiert sind.

Weitere interessante Verbindungen der Formel I sind solche, worin R_3 Phenyl, o-, m- oder p-Terphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Chinolinylnyl oder Isochinolinylnyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1-C_6 -Alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ oder/und Halogen substituiert sind.

Hervorzuheben sind Verbindungen der Formel I, worin R_4 Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O oder NR_5 unterbrochenes C_2-C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_2-C_6 -Alkenyl, Benzyl oder Phenylethyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ oder/und Halogen substituiert sind.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, bedeuten.

Interessante Verbindungen der Formel I sind solche, worin R_4 C_1-C_{20} -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, bedeutet.

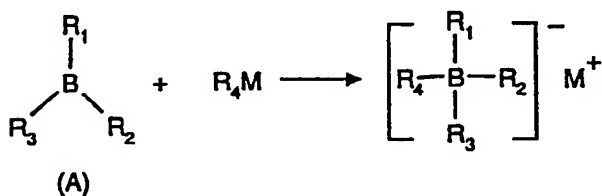
Außerdem bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 gleich sind.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 , R_2 und R_3 gleich sind.

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind die, worin G ein Alkalimetall, ein quarternärer Ammoniumrest, ein Farbstoff-Kation, ein Übergangsmetallkomplex-Kation, ein Sulfonium-, Sulfoxonium-, Phosphonium- oder Iodoniumsalz oder ein UV-Absorber, welcher eine kationische Gruppe enthält, oder ein Rest MgX oder CaX , worin X für C_1-C_8 -Alkoxy oder Halogen steht, ist.

Interessant sind außerdem Verbindungen der Formel I oder I', worin R_1 und R_2 C_1-C_4 -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist oder Phenyl, welches 1- bis 5-fach mit C_1-C_4 -Alkyl, OR_6 und/oder Halogen substituiert ist, bedeuten; R_2 für Phenylen steht; R_3 C_1-C_4 -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, unsubstituiertes Phenyl oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_4 -Alkyl, OR_6 , R_7R_8N und/oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet; R_4 unsubstituiertes oder mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiertes C_1-C_4 -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes Phenyl bedeutet; m 2 oder 3 ist; E $R_6R_8R_7N$ bedeutet; R_6 C_1-C_4 -Alkyl ist; R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander C_1-C_4 -Alkyl oder Benzyl bedeuten; R_9 , R_{10} und R_{11} C_1-C_4 -Alkyl darstellen und G für Tetra(C_1-C_4 -alkyl)ammonium oder Benzyl-tri(C_1-C_4 -alkyl)ammonium steht.

Die Verbindungen der Formel I können z. B. durch Umsetzung von Triorganylboranen (A) mit metallorganischen Reagenzien, wie z. B. Alkylolithiumverbindungen oder Grignard-Reagenzien, erhalten werden:



M ist z. B. ein Alkalimetall, wie Li oder Na, oder MgX , wobei X für ein Halogenatom, insbesondere Br, steht.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist beispielsweise die Reaktion von Alkyldihalogenboranen bzw. Alkyloxy- oder Aryloxydihalogenboranen (B) mit metallorganischen Verbindungen wie z. B. Grignardreagenzien oder Lithiumorganylverbindungen:



X steht für Halogen, insbesondere Br, X' bedeutet Halogen, Alkoxy oder Aryloxy. Die Bedeutungen der anderen Reste sind wie oben angegeben.

Für den Fall, daß G in der oben angegebenen Formel I für einen anderen positiven Rest als Lithium oder Magnesium steht, können diese Verbindungen z. B. durch Kationenaustauschreaktionen erhalten werden.

Die Verbindungen der Formel I' werden beispielsweise erhalten, indem mit der Gruppe E, wie oben definiert, substituierte Triorganylbore nach einer der vorgehend dargestellten Methoden zum Borat umgesetzt werden.

Die Reaktionsbedingungen beim Arbeiten mit metallorganischen Reagentien sind dem Fachmann im allgemeinen geläufig. So erfolgt die Umsetzung zweckmäßigerweise in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Ether oder aliphatischen Kohlenwasserstoff, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Hexan.

Als metallorganische Reagenzien zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyborate kommen beispielsweise die Lithiumverbindungen der entsprechenden aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffreste in Frage. Die Herstellung von Grignard Reagentien ist dem Fachmann geläufig und in Lehrbüchern und sonstigen Publikationen vielfältig beschrieben.

Die Reaktion mit dem metallorganischen Reagenz wird zweckmäßigerweise unter Luftausschluß in einer Inertgasatmosphäre, z. B. unter Stickstoff, durchgeführt. Die Reaktion wird in der Regel unter Kühlung auf 0°C oder darunter und anschließendem Erwärmen bis auf Raumtemperatur ausgeführt.

Es ist zweckmäßig die Reaktionsmischung zu rühren. Die Isolierung und Reinigung der Produkte erfolgt ebenfalls nach dem Fachmann allgemein bekannten Methoden, wie z. B. Chromatographie, Umkristallisation usw.

Enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I als Kation einen Farbstoff-Rest, so werden diese Verbindungen durch Kationenaustausch-Reaktion eines entsprechenden Borat-Salzes mit einem Farbstoff hergestellt. Die zum Austausch geeigneten Boratsalze sind z. B. die Lithium-, Magnesium-, Natrium-, Ammonium- oder Tetraalkylammoniumsalze.

Enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I als Kation einen Übergangsmetallkomplex, so werden diese Verbindungen analog zur im US Patent 4,954,414, Spalte 7, Abschnitt 2 beschriebenen Methode hergestellt.

Herstellung von Triorganylboranen (A): Die Herstellung einiger Alkyl-diarylborane ist z. B. von A. Pelter et al in Tetrahedron 1993, 49, 2965 beschrieben. Die Synthese einiger Triarylborane ist von Doty et al. im J. Organomet. Chem. 1972, 38, 229, von Brown et al. im J. Organomet. Chem. 1981, 209, 1, Brown et al. im J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 2302, sowie von Wittig et al. in Chem. Ber. 1955, 88, 962 veröffentlicht worden.

Herstellung von Aryldihalogenboranen (B): Der Zugang zu einigen Alkyldihalogenboranen (B) ist z. B. von Brown et al. in JACS 1977, 99, 7097 dargestellt worden. Auch Mikailov et al. in Zh. Obshch. Khim. 1959, 29, 3405, sowie Tuchagues et al. in Bull. Chim. Soc. France, 1967, 11, 4160 beschreiben die Herstellung solcher Verbindungen. Die Herstellung von Phenyldifluorboran ist von Nahm et al. im J. Organomet. Chem. 1972, 35, 9 dargestellt worden.

Tris(trimethylsilylmethyl)borane können z. B. nach der von Seyferth et al. im J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, 1844 beschriebenen Methode hergestellt werden.

Die als Edukte für die erfindungsgemäßen Verbindungen benötigten Borane können beispielsweise entsprechend einer der vorstehend genannten veröffentlichten Methoden erhalten werden.

Erfindungsgemäß können die Verbindungen der Formel I als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden.

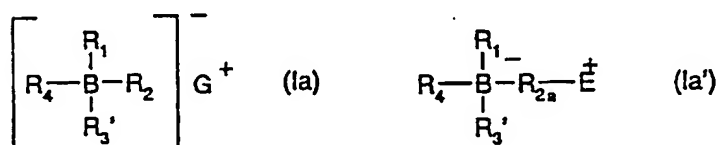
Dies kann in Kombination mit einem oder mehreren Coinitiatoren bzw. Elektronenakzeptoren geschehen.

Diese Verwendung kann auch in Kombination mit einem anderen Photoinitiator und/oder anderen Additiven erfolgen.

Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

(b) mindestens eine Verbindung der Formel Ia oder Ia'



worin

R_1, R_2, R_3, R_4, E und G wie oben definiert sind und

R_3' für mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiertes C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_4 -Alkyl, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, steht, wobei der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffreste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O , $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$ oder/und CN substituiert sind,

wobei die Zusammensetzung neben der Komponenten (a) und (b) noch andere Photoinitiatoren und/oder andere Additive enthalten kann.

Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Silicon-acrylate.

Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acryl-amide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloyl-ethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z. B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z. B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilstern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z. B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolethantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythrittriacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritoctaacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittritaconat, Dipentaerythritpentaaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandioltriacrylat, 1,3-Butandiolmethacrylat, 1,4-Butandiolmethacrylat, Sorbittriacrylat, Sorbittetraacrylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacrylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamin sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diamino-

cyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan.

Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylenbis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[β -Hydroxyethoxy]ethyl-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z. B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z. B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z. B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z. B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z. B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmäßig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z. B. 5–95, vorzugsweise 10–90 und besonders 40–90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wäßrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z. B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000–2000000, bevorzugt 10000–1000000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z. B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly-(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethyl-englykolterephtalat) und Poly(hexamethylen glykolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z. B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z. B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z. B. Polysilycyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Erfindungsgemäß sind auch Zusammensetzungen, worin zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens ein Coinitiator bzw. Elektronenakzeptor (c), wie z. B. ein neutraler, kationischer oder anionischer Farbstoff oder ein UV-Absorber, enthalten ist.

Geeignete Farbstoffe (c) sind oben beschrieben. Geeignet sind auch z. B. Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Pyronin- oder Porphyrin-Farbstoffe.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen mit Cyaninderivaten als Farbstoff.

Insbesondere bevorzugt sind Cyanine der Formel IV, worin $n = 1-4$, $Y = C(CH_3)_2$ oder S und $R = C_1-C_{10}$ -Alkyl ist.

Als Coinitiator bzw. Elektronenakzeptor (c) geeignete UV-Absorber sind z. B. Thioxanthenderivate, Coumarine, Benzophenon, Benzophenonderivate oder Hexaarylbisimidazolderivate.

Geeignete Hexaarylbisimidazolderivate sind z. B. in den US Patenten 3,784,557, 4,252,887, 4,311,783, 4,459,349, 4,410,621 und 4,622,286 beschrieben. Insbesondere interessant sind 2-o-chlorophenyl-substituierte Derivate wie z. B. 2,2'-bis(o-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,1'-bisimidazol. Andere in diesem Zusammenhang geeignete UV-Absorber sind z. B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Anthracen oder Pyren, sowie die in der EP-A-137 452, der DE-A-27 18 254 und der DE-A-22 43 621 beschriebenen Triazine. Weitere geeignete Triazine sind dem US Patent 4,950,581 Spalte 14, Zeile 60 bis Spalte 18, Zeile 44 zu entnehmen. Insbesondere interessant sind Trihalogenmethyltriazine, wie z. B. 2,4-Bis(trichloromethyl)-6-(4-styrylphenyl)-s-triazin.

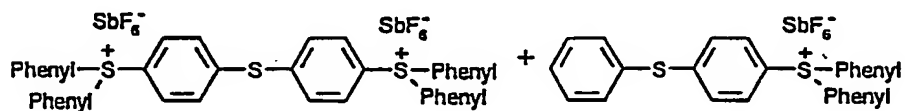
Weitere geeignete Coinitiatoren bzw. Elektronenakzeptoren (c) sind Benzopteridinedione (beschrieben in JP Hei 02 113002), substituierte Benzophenone (z. B. Michler's Keton, Quantacure ABQ, Quantacure BPQ und Quantacure BTC der Firma International Biosynthetics), Trichlormethyltriazine (beschrieben in JP Hei 01 033548), Metallkomplexe (beschrieben in JP Hei 04 261405), Porphyrine (beschrieben in JP Hei 06 202548 und JP Hei 06 195014), Coumarine und Ketocoumarine (beschrieben in US 4,950,581 und JP Hei 06 175557), p-Aminophenyl-Verbindungen (beschrieben in EP-A 475153), Xanthene (beschrieben in JP Hei 06 175566) oder Pyrylium-, Thiopyrylium- und Selenopyrylium Farbstoffe (beschrieben in JP Hei 06 175563).

Als Coinitiatoren bzw. Elektronenakzeptoren geeignet sind auch leicht reduzierbare Verbindungen. Unter leicht reduzierbarer Verbindung sind in diesem Zusammenhang auch Verbindungen wie sie im US Patent 4,950,

581 beschrieben sind zu verstehen, beispielsweise auch Iodoniumsalze, Sulfoniumsalze, organische Peroxide, Verbindungen mit Kohlenstoff-Halogenid Bindungen (Trichlormethyltriazine), heterocyclische Schwefelverbindungen und andere Photoinitiatoren (α -Aminoketone). Andere Additive sind z. B. Heterocylen wie sie in den Patenten und Patentanmeldungen US 5,168,032, JP 02 244050, JP 02 054268, JP 01 017048 und DE 3 83 308 beschrieben sind.

Weitere Additive sind z. B. aromatische Imine, beschrieben in US 5,079,126, und aromatische Diazoverbindungen beschrieben in US Patent 5,200,292 (z. B. Iminochinondiazide), Thiole, beschrieben in US 4,937,159 und Thiole und N,N-Dialkylaniline, beschrieben in US 4,874,685. Es können auch mehrere der aufgeführten Cointiatoren bzw. Elektronenakzeptoren und Additive kombiniert eingesetzt werden.

Wie schon erwähnt, ist die Kombination der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit Cointiatoren, auch mit solchen, welche Sensibilisatorwirkung (d. h. Energieübertragungswirkung) haben, vorteilhaft. Dabei sind auch insbesondere Kombinationen mit mehreren verschiedenen Sensibilisatoren, wie z. B. Mischungen der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit "Onium"-Salzen und Thioxanthonen oder Coumarinen oder Farbstoffen, sehr effektiv. Bevorzugte "Onium"-Salze in diesen Mischungen sind Diphenyliodonium-hexafluorophosphat, (p-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluorophosphat oder entsprechende andere Anionen dieser Verbindungen, wie z. B. die Halogenide; aber auch Sulfoniumsalze, wie z. B. Triarylsulfoniumsalze (Cyracure® UVI 6990, Cyracurea UVI-6974 von Union Carbide; Degacur® KI 85 von Degussa oder SP-150 und SP-170 von Asahi Denka). Bevorzugt ist beispielsweise eine Mischung der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit Diphenyliodonium-hexafluorophosphat und Isopropylthioxanthon, eine Mischung der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit (p-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluorophosphat und Isopropylthioxanthon, sowie eine Mischung der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit



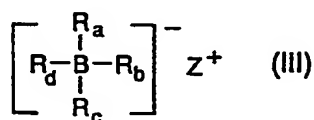
(=Cyracure® UVI-6974) und Isopropylthioxanthon.

Besonders vorteilhaft ist es jedoch auch, den oben erwähnten Mischungen noch einen weiteren Photoinitiator von α -Aminoketon-Typ zuzusetzen. So sind beispielsweise Mischungen aus den erfindungsgemäßen Boraten mit "Onium"-Salzen und Thioxanthonen oder Farbstoffen und α -Aminoketonen sehr effektiv. Ein bevorzugtes Beispiel ist die Mischung der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit Diphenyliodonium-hexafluorophosphat oder (p-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluorophosphat, Isopropylthioxanthon und (4-Methylthiobenzoyl)-methyl-1-morpholino-ethan.

Erfindungsgemäß ist auch eine Zusammensetzung, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens einen neutralen, anionischen oder kationischen Farbstoff oder ein Thioxanthon und eine Oniumverbindung.

Außerdem erfindungsgemäß ist eine solche Zusammensetzung, enthaltend zusätzlich einen radikalischen Photoinitiator, insbesondere eine α -Aminoketonverbindung.

Weiterhin erfindungsgemäß ist eine Zusammensetzung, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens eine Verbindung der Formel III



worin R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander für C_1-C_{12} -Alkyl, Trimethylsilylmethyl, Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, C_1-C_6 -Alkylphenyl, Allyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, C_2-C_8 -Alkynyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl oder gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Reste stehen, wobei die Reste Phenyl, anderer aromatischer Kohlenwasserstoff, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl, gesättigter oder ungesättigter heterocyclischer Rest unsubstituiert oder oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $\text{S}(\text{O})_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR_6 , $\text{R}_6\text{S}(\text{O})_p$, $\text{R}_6\text{S}(\text{O})_2\text{O}$, $\text{R}_7\text{R}_8\text{N}$, $\text{R}_6\text{OC}(\text{O})$, $\text{R}_7\text{R}_8\text{NC}(\text{O})$, $\text{R}_9\text{C}(\text{O})$, $\text{R}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}\text{Si}$, $\text{R}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}\text{Sn}$, $\text{R}_{12}\text{R}_{13}\text{B}$, Halogen, $\text{R}_9\text{R}_{10}\text{P}(\text{O})_q$, oder/und CN substituiert sind, p 0, 1 oder 2 bedeutet; q 0 oder 1 ist;

R_5 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl oder Phenyl, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R_6 C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy, $\text{R}_6\text{OC}(\text{O})$, CN oder/und Halogen substituiert sind, oder

R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, welcher zusätzlich O- oder S-Atome enthalten kann;

R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl

bedeuten, wobei die Reste Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;
 R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem B-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden; und
 Z für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann, insbesondere Alkalimetalle, Ammonium oder Tetraalkylammonium.

Die Bedeutungen der Reste C₁-C₁₂-Alkyl, Trimethylsilylmethyl, Phenyl, anderer aromatischer Kohlenwasserstoff, C₁-C₆-Alkylphenyl, Allyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, gesättigter oder ungesättigter heterozyclischer Rest, Rest, welcher positive Ionen bilden kann, Alkalimetall, Ammonium oder Tetraalkylammonium sind wie oben angegeben. Ebenso die Bedeutungen für die Reste R₅-R₁₃ sind bereits weiter oben ausdefiniert.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Borat der Formel I oder I' und mindestens einen Farbstoff, der während oder nach der Bestrahlung seine Farbe verändert oder verliert, wobei dieser Farbstoff auch als Kation Bestandteil der Verbindung der Formel I oder I' sein kann. Beispiele für solche Farbstoffe sind Cyanin- oder Pyriliumfarbstoffe.

Die photopolymerisierbaren Gemische können außer dem Photoinitiator verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z. B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β-Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z. B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z. B. Kupferverbindungen, wie Kupferferriphthalat, -stearat oder -octat, Phosphorverbindungen, wie z. B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylamininderivate, wie z. B. N-Diethyl-hydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluß des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z. B. solche vom Hydroxyphenyl-benzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl-ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl-ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]- mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl.
2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.
4. Acrylate, wie z. B. α-Cyan-β,β-diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α-Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α-Cyano-β-methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α-Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β-Carbomethoxy-β-cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
5. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-benzotriazol.

tylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4,5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2-ethyl-5,4-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-ctyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-2-hydroxypropyl]oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyl-oxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z. B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-dialkylaniline, wie sie in der EP-A-339 841 beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Coinitiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide, Phosphoniumsalze, Phosphinoxide oder Phosphine, wie z. B. in der EP-A-438 123, der GB 2 180358 und der JP-A Hei 6 268309 beschrieben.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von weiteren Photosensibilisatoren geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z. B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarin-derivate sowie 3-(Aroylmethylen)thiazoline, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von (z. B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z. B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadiens oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z. B. t-Butylhydroperoxid, wie z. B. in der EP-A 245639 beschrieben.

Weitere übliche Zusätze sind — je nach Verwendungszweck — optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder Verlaufhilfsmittel.

Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikro-Glaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z. B. im US-A-5013768 beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (a) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung.

Solche strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z. B. bei 5 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wäßrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiiertbare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres Molekulargewicht von z. B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10 000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage. Es werden beispielsweise polymerisierbare C—C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C—C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Ep-

oxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -thylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP-A-12339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen außerdem die in der EP-A-33896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15% und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C—C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wäßrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth-)Acryl-säurealkylester-Polymerisaten sind in der EP-A-41 125 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE-A-29 36 039 zu entnehmen.

Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersionen Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, z. B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Ruß, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z. B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z. B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenyl-ketonen, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, Monoacylphosphinoxiden, Bisacylphosphinoxiden, Titanocenen, Ferrocenen, Anthrachinon, Thioxanthonen oder Xanthonen.

Beispiele für besonderes geeignete zusätzliche Photoinitiatoren sind: 1-(4-Dodecylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-(4-Isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-[4(2-Hydroxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-[4(Acryloyloxyethoxy)benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, Diphenylketon, Phenyl-1-hydroxycyclohexylketon, (4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan, 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-benzyl-2-dimethylamino-butanon-1, (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, Benzildimethylketal, Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluoro-3-pyrrylphenyl)-titan, Cyclopentadienyl-areneisen(II)-Komplexsalze, z. B. $(\eta^6$ -Isopropylbenzol) $(\eta^5$ -cyclopentadien-yl)-eisen-II-hexafluorophosphat, Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxy-benzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pentyl)-phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxypentyl-phosphin-oxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid. Weitere geeignete zusätzliche Photoinitiatoren sind dem US Patent 4,950,581 Spalte 20, Zeile 35 bis Spalte 21, Zeile 35 zu entnehmen.

Im Falle des Einsatzes der erfindungsgemäßen Photoinitiatoren in Hybridsystemen werden zusätzlich zu den erfindungsgemäßen radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z. B. Peroxidverbindungen, z. B. Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide sind im US Patent 4,950,581 Spalte 19, Zeilen 17—25 beschrieben), aromatische Sulfonium- oder Iodonium Salze, wie z. B. dem US Patent 4,950, 581 Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 zu entnehmen, oder Cyclopentadienyl-aren-eisen(II)-Komplexsalze, z. B. $(\eta^6$ -Isopropylbenzol) $(\eta^5$ -cyclopentadien-yl)eisen-II-hexafluorophosphat, verwendet.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Zusammensetzungen, die neben dem Photoinitiator (b) noch mindestens einen weiteren Photoinitiator (d) und/oder andere Additive oder Coinitiatoren enthalten.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator (b) oder die Photoinitiatoren (b) und (d) zweckmäßig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

(Die Mengenangabe bezieht sich auf die Gesamtmenge an Photoinitiator in der Zusammensetzung).

Insbesondere bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend als Photoinitiator (d) ein Titanocen, ein Ferrocen, ein Benzophenon, einen Benzoinalkylether, ein Benzilketale, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenon, ein α -Hydroxycycloalkyl-phenylketon, ein Xanthon, ein Thioxanthon, ein Anthrachinon oder ein Mono- oder Bisacylphosphinoxid oder Mischungen davon als zusätzlichen Photoinitiator.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, als Klarlack, als Weißlack, z. B. für Holz oder Metall, als Anstrichstoff, u. a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichthärter Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wäßrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Ätz- oder Permanentresists und als Lötstoppsmasken für elektronische Schaltungen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z. B. im US-Patent Nr. 4,575,330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z. B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Überzüge für optische Fasern.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können weiterhin als Initiatoren für Emulsionspolymerisationen, als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden.

In Lacken verwendet man häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die außerdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die

Eigenschaften des Lackfilmes maßgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiv r Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne daß ein Lösungsmittel verwendet werden muß.

5 Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photor sisten werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z. B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE-OS 23 08 830 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Mischungen davon können weiterhin als radikalische Photoinitiatoren oder photoinitiiierende Systeme für strahlenhärtbare Pulverlacke verwendet werden. Die Pulverlacke können auf festen Harzen und Monomeren enthaltend reaktive Doppelbindungen basieren, wie z. B. Maleaten, Vinylthern, Acrylaten, Acrylamiden und Mischungen davon. Ein radikalisch UV-härtbarer Pulverlack kann durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (z. B. Methylacrylamido-glycolatmethylester) und einem erfindungsgemäßen radikalischen Photoinitiator, wie beispielsweise im Vortrag "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. Die Pulverlacke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z. B. in der DE-A-42 28 514 und der EP-A-636 669 beschrieben sind. Ebenso können radikalisch UV-härtbare Pulverlacke durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylthern und einem erfindungsgemäßen Photoinitiator (bzw. Photoinitiatorgemisch) formuliert werden. Die Pulverlacke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z. B. in der DE-A-42 28 514 und der EP-A-636669 beschrieben sind. Die UV-härtbaren Pulverlacke können auch weiße oder farbige Pigmente enthalten. So kann z. B. vorzugsweise Rutil-Titaniumdioxid bis zu Konzentrationen von 50 Gew.-% eingesetzt werden, um einen gehärteten Pulverlack mit gutem Abdeckungsvermögen zu erhalten. Das Verfahren beinhaltet normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Aufsprühen des Pulvers auf das Substrat, wie z. B. Metall oder Holz, Aufschmelzen des Pulvers durch Erwärmen und, nachdem ein glatter Film entstanden ist, Strahlenhärten des Überzugs mit ultraviolett und/oder sichtbarem Licht, z. B. mit Quecksilbermitteldrucklampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlen-härtbaren Pulverlacke im Vergleich zu den entsprechenden thermisch härtbaren liegt darin, daß die Fließzeit nach dem Aufschmelzen der Pulverpartikel wahlweise hinausgezögert werden kann, um die Bildung eines glatten hochglänzenden Überzugs zu gewährleisten. Im Gegensatz zu thermisch härtbaren Systemen können strahlenhärtbare Pulverlacke ohne den unerwünschten Effekt der Lebensdauerverkürzung so formuliert werden, daß sie bei niedrigeren Temperaturen schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch geeignet als Überzüge für wärmeempfindliche Substrate, wie z. B. Holz oder Kunststoffe.

Die Pulverlackformulierungen können neben den erfindungsgemäßen Photoinitiatoren auch UV-Absorber enthalten. Entsprechende Beispiele sind vorstehend unter den Punkten 1.-8. aufgeführt.

35 Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z. B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z. B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmäßiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

40 Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem man eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufbringt. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d. h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Die Lösung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z. B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggießverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z. B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfaßt im allgemeinen Werte von ca. 0,1 µm bis mehr als 100 µm.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden Anwendung als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und schwellungsfrei in wäßrig-alkalischem Medium entwickelt werden können. Sie eignen sich als Photoresists für die Elektronik (Galvanoresist, Ätzresist, Lötstopresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckformen, den Einsatz beim Formteilätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Dementsprechend unterschiedlich sind die m² gleichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen finden auch Anwendung zur Herstellung ein- oder mehrschichtiger Materialien zur Bildaufzeichnung oder Bildvervielfachung (Kopien, Reprographie), die ein- oder mehrfarbig sein können. Weiterhin sind diese Materialien auch in Farbprüfsystemen einsetzbar. Bei dieser Technologie können auch Formulierungen angewendet werden, die Mikrokapseln enthalten, und zur Bilderzeugung kann dem Belichtungsschritt ein thermischer Schritt nachgeschaltet sein. Derartige Systeme und Technol gien und ihre Anwendung sind z. B. im Patent US 5376459 beschrieben.

Für photographische Informationsaufzeichnungen dienen z. B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit

Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium, für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Lamine und für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen Siliziumwafer. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen in der Regel ca. 0,5 µm bis 10 µm, für gedruckte Schaltungen 1 µm bis ca. 100 µm.

Nach dem Beschichten der Substrate wird das Lösungsmittel in der Regel durch Trocknen entfernt, und es resultiert eine Schicht des Photoresists auf dem Träger. 5

Der Begriff "bildmäßige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen. 10

Nach der bildmäßigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für kürzere Zeit eine thermische Behandlung durchzuführen. Dabei werden nur die belichteten Teile thermisch gehärtet. Die angewandten Temperaturen liegen im allgemeinen bei 50–150°C, bevorzugt bei 80–130°C; die Zeit für die thermische Behandlung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10 Minuten.

Die photohärtbare Zusammensetzung kann weiterhin in einem Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists wie es z. B. in der DE-A-40 13 358 beschrieben wird verwendet werden. Darin wird die Zusammensetzung vor, zugleich mit oder nach der bildmäßigen Bestrahlung kurzzeitig mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von mindestens 400 nm ohne Maske belichtet. 15

Nach der Belichtung und gegebenenfalls thermischen Behandlung werden die unbelichteten Stellen des Photolacks in an sich bekannter Weise mit einem Entwickler entfernt. 20

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind – wie schon erwähnt – wässrig-alkalisch entwickelbar. Geeignete wässrig-alkalische Entwicklerlösungen sind insbesondere wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Diesen Lösungen können gegebenenfalls noch kleinere Mengen an Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln zugesetzt sein. Typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen zugesetzt werden können, sind beispielsweise Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton sowie Mischungen solcher Lösungsmittel. 25

Große Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein maßgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Siebdruck sind UV-härtbare Farben von Bedeutung. 30

Gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Gemische – wie oben bereits erwähnt – auch zur Herstellung von Druckplatten. Hierbei werden z. B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien bzw. Styrol/Isopren Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten mit Carboxyl-Gruppen, Polyvinylalkoholen oder Urethanacrylaten mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylamiden oder Acryl- bzw. Methacrylestern, und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen (naß oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Teile anschließend mit einem geeigneten Lösemittel eluiert. 35

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fußboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis. 40

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Ebenfalls interessant ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen. Die Verbundmasse besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z. B. einem Glasfasergewebe, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern [vgl. K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366–370], das mit der lichterhärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch als Photohärtter in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP-A-7086 beschrieben sind, einsetzbar. Solche Massen sind beispielsweise Feinschichtharze, an die hohe Anforderungen bezüglich der Härtungsaktivität und Vergilbungsresistenz gestellt werden, faserverstärkte Formstoffe, wie z. B. plane, längs- oder quergewellte Lichtplatten. Verfahren zur Herstellung von solchen Formstoffen, wie z. B. Handauflegeverfahren, Faserspritz-, Schleuder- oder Wickelverfahren, sind z. B. von P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", Seite 610, Springer Verlag Berlin – Heidelberg – New York 1967, beschrieben. Gebrauchsgegenstände, die beispielsweise nach diesem Verfahren hergestellt werden können sind Boote, beidseitig mit glasfaserverstärktem Kunststoff beschichtete Span- oder Tischlerplatten, Rohre, Behälter usw. Weitere Beispiele für Form-, Tränk- und Überzugsmassen sind UP-Harz-Feinschichten für glasfaserhaltige Formstoffe (GFK), z. B. Wellplatten und Papierlamine. Papierlamine können auf Harnstoff- oder Melaminharzen basieren. Die Feinschicht wird vor der Laminatherstellung auf einem Träger (z. B. einer Folie) erzeugt. Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen können auch für Gießharze oder zur Einbettung von Gegenständen, z. B. von Elektronikteilen usw., verwendet werden. Zur Härtung werden Quecksilbermitteldrucklampen verwendet, wie sie in der UV-Härtung üblich sind. Von besonderem Interesse sind aber auch weniger intensive Lampen, z. B. vom Typ TL 40W/03 oder TL40W/05. Die Intensität dieser Lampen entspricht etwa dem Sonnenlicht. Es kann auch direktes Sonnenlicht zur Härtung eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Verbundmasse in einem angehärteten, plastischen Zustand von der Lichtquelle entfernt und verformt werden kann. Danach erfolgt die vollständige Aushärtung. 50

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Verbindungen können auch zur Herstellung von Lichtwellenleitern und optischen Schaltern eingesetzt werden, wobei die Erzeugung eines Unterschiedes im Brechungsindex zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen ausgenutzt wird. 55

Wichtig ist auch die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird — wie oben bereits beschrieben — die auf dem Träger aufgetragene Schicht (naß oder trocken) durch eine Photomaske mit UV oder sichtbarem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösemittel (= Entwickler) entfernt. Das Aufbringen der photohärtbaren Schicht kann auch im Elektroabscheidungsverfahren auf Metall geschehen. Die belichteten Stellen sind vernetzt-polymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte elektronische Schaltungen und Photoresists herstellen.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm über das UV-Gebiet bis in den Infrarotbereich (ca. 20 000 nm, insbesondere 1200 nm) und umspannt somit einen sehr breiten Bereich. Geeignete Strahlung enthält z. B. Sonnenlicht oder Licht, aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine große Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilber-mitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, erzeugt mittels Synchrotronen oder Laser-Plasma. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäßem zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z. B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z. B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich und Infrarotbereich können eingesetzt werden. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemäßen Materialien sehr vorteilhaft. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, daß zu den oben genannten Verbindungen mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin G für einen Farbstoffrest steht, oder mindestens eine Verbindung der Formel I' oder I'' nach Anspruch 1 in Kombination mit einem Elektronenakzeptor, zugegeben wird und mit Licht aus dem Infrarotbereich über den UV-Bereich bis zur Wellenlänge von 200 nm bestrahlt wird.

Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, optischen Schaltern und Lichtwellenleitern, Farbprüfsystemen, zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von Verbundmassen, zur photographischen Reproduktion, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat bildmäßig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden. Insbesondere interessant ist dabei die — oben schon erwähnte — Belichtung mittels eines Laserstrahls.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I und I' sind an der Luft stabile weiße Pulver. Wie oben bereits erwähnt, sind die Verbindungen dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Arylreste in mindestens einer o-Position des Arylrings substituiert sind. Diese Verbindungen entfalten überraschenderweise eine außerordentlich gute Reaktivität als radikalische Photoinitiatoren.

Diejenigen Verbindungen der Formel I und I', welche elektronenziehende Gruppen enthalten, sind in der Regel auch säurestabil und können in sauren photopolymerisierbaren Formulierungen als Photohärtter eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Boratverbindungen sind nicht nur als Initiatoren für Photopolymerisationsreaktionen einsetzbar, sondern sind ebenfalls als thermische Polymerisationsinitiatoren zu verwenden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der Verbindungen der Formel I und I', bzw. Ia oder Ia' als Initiator für die thermische Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, sowie ein Verfahren zur thermischen Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I oder I', bzw. Ia oder Ia' eingesetzt wird.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsätzen beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Sind bei den Bezeichnungen von Alkylresten mit mehr als drei C-Atomen keine speziellen Isomeren angegeben, so handelt es sich jeweils um die n-Isomeren.

I. Herstellung der Borane

Verbindung 1

Dimesityl-phenylboran

Zu einer Lösung von 9,42 g (0,06 mol) Brombenzol in 80 ml Tetrahydrofuran (THF) werden innerhalb von 15 Minuten bei -78°C 1,1 Äquivalente 1,6 M Butyllithium in Hexan (37,5 ml, 0,066 mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei der Temperatur während 3 h gerührt. Danach werden 16,1 g (0,06 mol) festes Dimesitylfluoroboran zugegeben, die Mischung bis auf Raumtemperatur erwärmen lassen und eine weitere Stunde gerührt. Die Mischung wird in 500 ml Wasser gegossen, und die entstehende Suspension wird filtriert. Das Produkt wird durch Trituration mit kochendem Methanol gereinigt. Es werden 16,9 g (86% d. Theorie) des Produktes als weißer Feststoff mit einem Schmelzbereich von $185-187^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die Verschiebungswerte δ im $^1\text{H-NMR}$, gemessen in CDCl_3 , liegen bei 7,50 ppm (d, 2, $J = 7$ Hz), 7,46 ppm (t, 1, $J = 10$ Hz), 7,50 ppm (br t, 2, $J = 7$ Hz), 6,82 ppm (s, 4), 2,30 ppm (s, 6) und 2,00 ppm (s, 12).

Verbindung 2

Phenylbis(bromomesityl)boran

Zu einer Suspension von 2,78 g (0,01 mol) Dibrommesitylen in 20 ml THF werden während 15 Minuten bei -78°C 1,1 Äquivalente 1,6 M Butyllithium in Hexan (6,25 ml, 0,011 mol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur während einer Stunde gerührt, danach werden 0,63 g (0,58 ml, 0,005 mol) Phenyldifluoroboran während 10 Minuten zugegeben. Die Mischung wird dann auf Raumtemperatur erwärmen lassen, 2 Stunden gerührt und dann in Wasser gegossen. Nach dem Extrahieren mit 100 ml Essigsäureethylester wird die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren eingeeengt. Es werden 2,59 g eines weißen Feststoffes erhalten. Durch Umkristallisieren in Hexan werden 1,27 g (d. h. 52% d. Theorie) des Borans in reiner Form mit einem Schmelzpunkt von $215-218^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die Verschiebungswerte δ im $^1\text{H-NMR}$, gemessen in CDCl_3 , liegen bei 7,49 ppm (t, 1, $J = 7$ Hz), 7,46 ppm (d, 2, $J = 7$ Hz), 7,35 ppm (t, 2, $J = 7$ Hz), 6,91 ppm (s, 2), 2,42 ppm (s, 6), 2,13 ppm (s, 6) und 1,98 ppm (s, 6).

Verbindungen 3—10, 14, 15

Die Verbindung 3 wird nach der für Verbindung 2 beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe hergestellt. Die Verbindungen 4—10, 14 und 15 werden jeweils in Analogie zu der Verbindung 1 unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe erhalten. Die Verbindungen und ihre Strukturen sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Verbindung 12

m-Chlorophenyldimesitylboran

Die Herstellung der Verbindung 12 ist im J. Organomet. Chem. 1981, 209, 1 beschrieben.

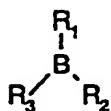
Sie hat einen Schmelzpunkt von 151°C . Im $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 7,46 (s, 1), 7,43 (d, 1, $J = 9$), 7,36 (d, 1, $J = 7$), 7,27 (t, 1, $J = 7,5$), 6,82 (s, 4), 2,30 (s, 6), 1,98 (s, 12).

Verbindung 13

p-Bromophenyldimesitylboran

Die Herstellung der Verbindung 13 ist im J. Organomet. Chem. 1972, 38, 229 beschrieben. Sie hat einen Schmelzpunkt von $184-185^{\circ}\text{C}$. Im $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 7,48 (d, 2, $J = 8$), 7,36 (d, 2, $J = 8$), 6,81 (s, 4), 2,30 (s, 6), 1,99 (s, 12).

Tabelle 1



Ver- bin- dung	R ₁	R ₂	R ₃	Schmelz- punkt [°C]	¹ H-NMR 300 Mhz; CDCl ₃ δ [ppm] ; J [Hz]
3	Dichloro- mesityl	Dichloro- mesityl	Phenyl	212-216	7.52 (t,1,J=7) 7.43-7.33 (m,4) 2.58 (s,6) 2.10 (s,12)
4	Chloro- mesityl	Chloro- mesityl	Phenyl	182-187	7.49 (t,1,J=7) 7.46 (d,2,J=7) 7.35 (t,2,J=7) 6.91 (s,2) 2.39 (s,6) 2.08 (s,6) 1.99 (s,6)
5	Mesityl	Mesityl	p-Fluorophenyl	119-120	7.52 (dd,2,J=8,5 5,5) 7.2 (t,2,J=8,5) 6.81 (s,4) 2.30 (s,6) 1.99 (s,12)
6	Mesityl	Mesityl	m-Fluorophenyl	185-186	7.32-7.28 ((m,2) 7.17-7.11 (m,2) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.99 (s,12)

Ver- bin- dung	R ₁	R ₂	R ₃	Schmelz- punkt [°C]	¹ H-NMR 300 Mhz; CDCl ₃ δ [ppm] ; J [Hz]	
7	Mesityl	Mesityl	3,4-Difluoro- phenyl	207-208	7.31-7.23 (m,2) 7.16-7.07 (m,1) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.99 (s,12)	5 10
8	Mesityl	Mesityl	3,5-Difluoro- phenyl	199-200	6.97 (br d,2,J=8) 6.92-6.82 (m,1) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.98 (s,12)	15
9	Mesityl	Mesityl	3,5-Bis(trifluoro- methyl)phenyl	139-140	7.97 (s,1) 7.92 (s,2) 6.85 (s,4) 2.32 (s,6) 1.95 (s,12)	20 25
10	Mesityl	Mesityl	3-Bromo-5-fluoro- phenyl	145-148	7.40 (s,1) 7.33 (dt,1,J=8,2) 7.09(dd,1,J=4,2) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.98 (s,12)	30 35
11	Mesityl	Mesityl	p-Chlorophenyl	180-181	7.44 (d,2,J=8) 7.31 (d,2,J=8) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.99 (s,12)	40
14	Chloro- mesityl	Chloro- mesityl	p-Bromophenyl	160-172	7.50 (d,2,J=8) 7.32 (d,2,J=8) 6.91 (s,2) 2.39 (s,6) 2.07 (s,6) 1.98 (s,6)	45 50
15	Mesityl	Mesityl	4-Bromo-2,5-di- methyl-phenyl	204-205	7.31 (s,1) 7.04 (s,1) 6.76 (s,4) 2.28 (s,6) 2.27 (s,3) 1.99 (s,3) 1.95 (s,12)	55 60

Verbindung 16

Trimesitylboran

Die Herstellung der Verbindung 16 ist im J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 2302 beschrieben. Sie hat einen Schmelzpunkt von 197—198°C. Im ¹H-NMR (300 Mhz, CDCl₃) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ

[ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 6.72 (s, 6), 2.25 (s, 9), 1.97 (s, 18).

Verbindung 17

Butylbis(chloroduryl)boran

Eine Mischung von 1,21 g (0,05 mol) Magnesium, 11,50 g (0,05 mol) Dichloroduren und einem Iodkristall in 40 ml THF wird während 22 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die entstehende Grignardlösung wird auf 0°C abgekühlt, und 3,55 g (3,14 ml, 0,025 mol) Bor-trifluorid Ethyletherat werden tropfenweise während 15 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmen lassen und dann während einer Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0°C wird eine Lösung von 1,6 M Butyllithium in Hexan (15,6 ml, 0,025 mol) zugegeben, die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen lassen und während 2 Stunden gerührt. Die Mischung wird dann in Wasser gegossen und mit 200 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Es resultieren 12,6 g eines weißen Feststoffs. Durch Chromatographie (SiO₂/Hexan) werden 5,19 g (d. h. 51% d. Theorie) des reinen Borans mit einem Schmelzpunkt 145–147°C erhalten. Die Verschiebungswerte δ im ¹H-NMR, gemessen in CDCl₃, liegen bei 2.32 ppm (s, 12), 2.20 ppm (s, 12), 1.83 ppm (br t, 2, J = 6,5 Hz), 1.36–1.25 ppm (m, 4), 0.83 ppm (t, 3, J = 7 Hz).

Verbindung 18

Tris(o-tolyl)boran

Die Herstellung der Verbindung 18 ist in Chem. Ber. 1955, 88, 962 beschrieben. Sie hat einen Schmelzpunkt von 67–69°C. Im ¹H-NMR (300 Mhz, CDCl₃) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 7.35–7.29 (m, 3), 7.17–7.07 (m, 9), 2.07 (s, 9).

Verbindung 20

Butyldimesitylboran

Die Herstellung der Verbindung 20 erfolgt analog zu der Herstellung der Verbindung 17 unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe. Bei der Verbindung handelt es sich um ein Öl. Im ¹H-NMR (300 Mhz, CDCl₃) weist die Verbindung die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 6.77 (s, 4), 2.26 (s, 6), 2.20 (s, 12), 1.88 (t, 2, J = 7), 1.52–1.16 (m, 4), 0.85 (t, 3, J = 7).

Verbindung 21

Methyldimesitylboran

Die Herstellung der Verbindung 21 erfolgt analog zu der Herstellung der Verbindung 17 unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe.

Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 78–79°C. Im ¹H-NMR (300 Mhz, CDCl₃) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 6.73 (s, 4), 2.23 (s, 6), 2.20 (s, 12), 1.46 (s, 3).

Verbindung 22

Dimesityl-phenylboran

Die Verbindung 22 entspricht der Verbindung aus Beispiel 1.

Verbindung 23

Tris(trimethylsilylmethyl)boran

Die Herstellung der Verbindung 23 ist im J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 1844 beschrieben. Sie ist ein Öl. Im ¹H-NMR (300 Mhz, CDCl₃) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 0.67 (s, 6), –0.23 (s, 27).

Verbindung 24

Tris(chloromesityl)boran

Die Herstellung der Verbindung 24 erfolgt analog zu der der Verbindung 1 unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe. Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 188–189°C. Im ¹H-NMR (300 Mhz, CDCl₃) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 6.84 (s, 1.5), 6.82 (s, 1.5), 2.35 (s, 9), 2.16–1.85 (m, 18).

Verbindung 25

Tris(dichlormesityl)boran

Zu einer Suspension von 0,01 g FeCl_3 und 0,74 g Trimesitylboran in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff wird bei 0°C während 45 Minuten Chlorgas eingeleitet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Thiosulfat-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Hexan}$) des Rückstandes ergibt 0,20 g (d. h. 17% d. Theorie) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von über 230°C . Im $^1\text{H-NMR}$ (300 Mhz, CDCl_3) weist die Verbindung die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 2,55 (s, 9), 2,08 (s, 18). 5 10

Verbindung 26

Tri(m-tolyl)boran

Die Verbindung wird nach der in Chem. Ber. 1955,88,962 beschriebenen Methode hergestellt. 15

Verbindung 27

Tri(p-tolyl)boran

Die Verbindung wird nach der in Chem. Ber. 1955,88,962 beschriebenen Methode hergestellt. 20

Verbindung 28

o-Tolyl-dimesitylboran

Die Verbindung wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechenden Edukte hergestellt. Der Schmelzpunkt beträgt $128-129^\circ\text{C}$. Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (aufgenommen in CDCl_3) liegen bei 7,22 ppm (dt, 1, $J = 7$ Hz), 7,14–7,01 ppm (m, 3), 6,70 ppm (s, 4), 2,25 ppm (s, 6), 2,01 ppm (s, 3) und 1,90 ppm (s, 12). 25 30

Verbindung 29

(p-Dimethylaminophenyl)dimesitylboran

Die Verbindung wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechenden Edukte hergestellt. Der Schmelzpunkt beträgt $164-165^\circ\text{C}$. Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (aufgenommen in CDCl_3) liegen bei 7,37 ppm (d, 2, $J = 9$ Hz), 6,73 ppm (s, 4), 6,52 ppm (d, 2, $J = 9$ Hz), 2,96 ppm (s, 6), 2,23 ppm (s, 6) und 1,99 ppm (s, 12). 35 40

Verbindung 33

Bis(dichloromesityl)(4'-brombiphenyl)boran

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Aryldimesitylboranen

Zu einer Lösung von 0,07 mol 4,4'-Dibrombiphenyl in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) werden innerhalb von 15 Minuten bei -78°C 1,1 Äquivalente Butyllithium 0,077 mol in Hexan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei der Temperatur während 3 h gerührt. Danach werden 0,07 mol festes Bis(dichloromesityl)fluoroboran zugegeben, die Mischung bis auf Raumtemperatur erwärmen lassen und eine weitere Stunde gerührt. Die Mischung wird in 500 ml Wasser gegossen, und mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 , Filtrieren und Einengen wird ein leicht gelber Feststoff erhalten. Das Produkt wird mit kochendem Acetonitril gereinigt. Die Verschiebungswerte δ im $^1\text{H-NMR}$ sind 7,60–7,47 ppm (m, 8); 2,59 ppm (s, 6); 2,13 ppm (s, 12). 45 50 55

Verbindung 35

Dimesityl-1-naphthylboran

Diese Verbindung wird analog zu der für Verbindung 33 beschriebenen Methode hergestellt. Der Schmelzpunkt beträgt $170-171^\circ\text{C}$. Die Verschiebungswerte δ im $^1\text{H-NMR}$ sind 7,98 ppm (d, 1, $J = 8$ Hz); 7,89 ppm (d, 2, $J = 9$ Hz); 7,56 ppm (dd, 1, $J = 7$ Hz); 7,51–7,44 ppm (m, 2); 7,33–7,27 ppm (m, 1); 6,85 ppm (s, 4); 2,36 ppm (s, 6); 2,00 ppm (br s, 12). 60 65

II. Herstellung der Borate

Allgemeine Methode zur Herstellung von Boraten aus Triorganylboranen

Beispiel 1a

Tetramethylammonium-methyl-dimesityl-phenylborat

5 Zu einer Suspension von 3,0 g (0,0092 mol) Dimesityl-phenylboran in 20 ml Diethylether werden bei 0°C 1,1 Äquivalente Methyllithium (0,0101 mol) in Ether so zugegeben, daß die Temperatur 5°C nicht überschreitet. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmen lassen und 2 h gerührt. Die resultierende 2-Phasenmischung wird in eine heftig gerührte Lösung von 1,2 g (0,011 mol) Tetramethylammoniumchlorid in 50 ml Wasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Hexan und Wasser gewaschen und im Vakuum
 10 getrocknet. Es resultieren 3,6 g (95% d. Theorie) des Produktes als weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 249–250°C. Im ¹¹B-NMR (CD₃OCOD₃) erscheint das Verschiebungssignal δ bei –8,71 ppm.

Weitere Beispiele

15 Die Verbindungen der Beispiele 2a–18a, 20a–23a, 1b, 3b–6b, 9b, 11b, 12b, 17b, 22b 23b–e, 24a–b, 25a–29a, 32a, 33a, 34a, 35a–f werden analog zu der Verbindung des Beispiels 1a unter Verwendung der entsprechenden Boran-Verbindungen (2–29) hergestellt. Die Strukturen und physikalischen Daten der Verbindungen sind den Tabellen 2a zu entnehmen.

Allgemeine Methode zur Herstellung von Boraten aus Alkyldihalogenboranen

Beispiel 18b

Tetramethylammonium-butyl-tris(o-methylphenyl)borat

25 Zu einer Suspension von 0,73 g (0,03 mol) Magnesiumspänen in 10 ml THF wird ein kleiner Teil einer Lösung von 5,13 g (0,03 mol) 2-Bromtoluol in 30 ml THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wird solange erwärmt, bis die Grignard Reaktion einsetzt. Beim Beginn der Reaktion wird das Erwärmen eingestellt und die restliche 2-Bromtoluol-Lösung tropfenweise so zugegeben, daß ein leichter Rückfluß erhalten bleibt. Nach der Zugabe
 30 wird so lange erwärmt, bis das restliche Magnesium aufgebraucht ist. In einem anderen Reaktionsgefäß werden 10 ml THF langsam zu 2,89 g (0,01 mol) auf 0°C abgekühltes Butyldibromboran-dimethylsulfid gegeben. Danach wird die Grignard-Lösung während 30 Minuten bei der gleichen Temperatur zugetropft und nach vollendeter Zugabe 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird die Mischung im Vakuum eingeeengt und der resultierende ölige Rest in 80 ml einer 4 : 1 Mischung aus Methanol und Wasser gelöst. Nach dem Abfiltrieren und Behandeln des
 35 Filtrats mit 3,3 g (0,03 mol) Tetramethylammoniumchlorid fällt ein weißer Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 2,1 g (51% d. Theorie) des Borats mit einem Schmelzpunkt von 248–250°C erhalten. Der Verschiebungswert δ im ¹¹B-NMR-Spektrum in CD₃COCD₃ beträgt –8,21 ppm.

Beispiel 19a

40 Die Verbindung des Beispiels 19a wird analog zu der im Beispiel 18b beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsverbindungen erhalten. Die Struktur und die physikalischen Daten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

45

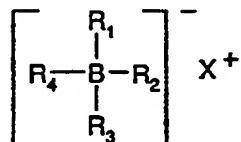
50

55

60

65

Tabelle 2



Bsp.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Schmelzpunkt [°C]	¹¹ B-NMR
1a	Mesityl	Mesityl	Phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	249-250	-8.71
1b	Mesityl	Mesityl	Phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	253-254	-9.93
2a	Bromo-mesityl	Bromo-mesityl	Phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	205-206	-8.45
3a	Dichloro-mesityl	Dichloro-mesityl	Phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	200-201	-7.81
3b	Dichloro-mesityl	Dichloro-mesityl	Phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	204-205	-6.40
4a	Chloro-mesityl	Chloro-mesityl	Phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	200-203	-7.84

Bsp.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Schmelzpunkt [°C]	¹¹ B-NMR
4b	Chloro-mesityl	Chloro-mesityl	Phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	208-210	-7.64
5a	Mesityl	Mesityl	p-Fluorophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	258-260	-9.86
5b	Mesityl	Mesityl	p-Fluorophenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	221-225	-8.63
6a	Mesityl	Mesityl	m-Fluorophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	249-250	-10.01
6b	Mesityl	Mesityl	m-Fluorophenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	245-246	-8.42
7a	Mesityl	Mesityl	3,4-Difluorophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	260-261	-10.18
8a	Mesityl	Mesityl	3,5-Difluorophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	244-246	-9.63
9a	Mesityl	Mesityl	3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	254-256	++
9b	Mesityl	Mesityl	3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	205-206	-8.54
10a	Mesityl	Mesityl	3-Bromo-5-fluorophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	195-200	++
11a	Mesityl	Mesityl	p-Chlorophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	255-256	-9.96
11b	Mesityl	Mesityl	p-Chlorophenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	247-249	-8.73
12a	Mesityl	Mesityl	m-Chlorophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	232-236	-9.96
12b	Mesityl	Mesityl	m-Chlorophenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	240-241	-8.52
13a	Mesityl	Mesityl	p-Bromophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>250	-10.12
14a	Chloro-mesityl	Chloro-mesityl	p-Bromophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	248-249	++
15a	Mesityl	Mesityl	2,5-Dimethyl-4-bromophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	240-242	-9.41
16a	Mesityl	Mesityl	Mesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>230	-9.94
17a	p-Chloroduryl	p-Chloroduryl	Phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	++	-7.78

Bsp.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Schmelzpunkt [°C]	¹¹ B-NMR
17b	p-Chloroduryl	p-Chloroduryl	Butyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	164-165	-8.80
18a	o-Tolyl	o-Tolyl	o-Tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>250	-9.55
18b	o-Tolyl	o-Tolyl	o-Tolyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	248-250	-8.21
19a	o-Methoxyphenyl	o-Methoxyphenyl	o-Methoxyphenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	++	***
20a	Mesityl	Mesityl	Butyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	194-195	***
21a	Mesityl	Mesityl	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	Methyl	N(CH ₃) ₄	145-147	++
22a	Mesityl	Mesityl	Phenyl	Phenyl	N(C ₁₀ H ₂₁) ₄	182-183	***
22b	Mesityl	Mesityl	Phenyl	Phenyl	Cyanin	++	***
23a	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	N(CH ₃) ₄	165-167	-13.00
23b	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	N(C ₄ H ₉) ₄	++	***
23c	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	Benzyl-trimethylammonium	++	***
23d	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	Benzyl-triethylammonium	++	***
23e	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	Methyl	N(CH ₃) ₄	110-116	-15.90 -14.34 -13.00
24a	Chloromesityl	Chloromesityl	Chloromesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	<230	-8.72 -8.60 -8.48
24b	Chloromesityl	Chloromesityl	Chloromesityl	Butyl	N(CH ₃) ₄	Harz	
25a	Dichloromesityl	Dichloromesityl	Dichloromesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	155-158	-6.98
26a	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	144-148	***
27a	p-Tolyl	p-Tolyl	p-Tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	161-188	***
28a	Mesityl	Mesityl	o-Tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>230	***
29a	Mesityl	Mesityl	p-Dimethylamino-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	++	***
32a	Mesityl	Mesityl	Mesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>230	-5.46
33a	Dichloromesityl	Dichloromesityl	4'-Bromobiphenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄		
34a	Mesityl	Mesityl	9-Phenanthryl	Butyl	N(CH ₃) ₄	139-140	

Bsp.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Schmelzpunkt [°C]	¹¹ B-NMR
35a	Mesityl	Mesityl	1-Naphthyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	226-227	
35b	Mesityl	Mesityl	1-Naphthyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	200-201	-7.43

* Die Verbindung des Beispiels 23e ist eine 3:10:1 Mischung aus der Verbindung aus Beispiel 23a, Tetramethylammonium-methyl-tris(trimethylsilylmethyl)borat und Tetramethylammonium-dimethylbis(trimethylsilylmethyl)borat.

¹ die Herstellung des entsprechenden Borans ist in CA-A-912019 beschrieben

¹¹ Die ¹¹B-NMR-Spektren sind bei 160 mHz in CD₃COCD₃ oder CD₃CN mit BF₃-Diethyletherat als Standard aufgenommen

++ Die Werte wurden nicht bestimmt

*** Die Werte der ¹H-NMR-Spektren sind in der folgenden Tabelle 3 angegeben

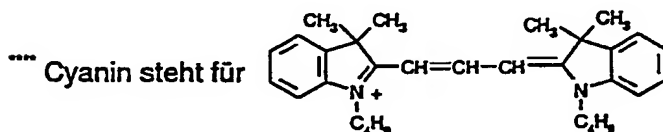
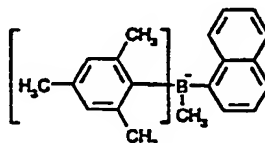


Tabelle 2a



Bei- spiel	Kation	Schmelz- punkt [°C]	¹¹ B-NMR; δ [ppm]
35c	⁺ N(CH ₃) ₃ (n-C ₁₆ H ₃₃)	70-72	-4.65 (Aceton-d ₆)
35d		183-186	-4.65 (Aceton-d ₆)
35e		130-131	-4.66 (Aceton-d ₆)
35f	(Phenyl) ₃ S ⁺	127-135	++ ..

++ der Wert wurde nicht bestimmt

Tabelle 3

Verbindung	¹ H-NMR (CD ₃ CN), δ [ppm], J [Hz]
19a	7.06 (br s,3), 6.80 (dt,3,J=7), 6.61-6.54 (m,6), 3.27 (s,9), 3.03 (s,12), 1.27-1.17 (m,2), 1.08 (br m,2), 0.76 (t,3,J=7), 0.71 (br m,2)
20a	6.33 (s,4), 3.02 (s,12), 2.06 (s,12), 2.05 (s,6), 1.10 (m,2), 0.83 (m,4), 0.71 (t,3,J=7), -0.03 (m,3)
22a	7.37 (br s,4), 6.80 (t,4,J=7), 6.68 (t,2,J=7), 6.31 (s,4), 3.13 (br m,8), 2.03 (s,6), 1.68 (s,12), 1.54 (br m,8), 1.25 (br m,56), 0.86 (br t,12,J=7)
22b	8.45 (t,1,J=14), 7.52-7.39 (m,8), 7.28 (m,4), 6.86 (t,4,J=7), 6.73 (t,2,J=7), 6.40 (s,4), 6.31 (d,2,J=14), 4.00 (br t,4,J=7), 2.08 (s,6), 1.77 (s,12), 1.77 (m,4), 1.71 (s,12), 1.51-1.40 (m,4), 0.99 (t,6,J=7)
23b	3.09-3.04 (m,8), 1.64-1.53 (m,8), 1.40-1.28 (m,8), 0.96 (t,12,J=7), -0.13 (s,36), -0.62 (q,8,J=5)
23c	7.52-7.47 (m,5), 4.37 (s,2), 2.98 (s,9), -0.13 (s,36), -0.62 (q,8,J=5)
23d	7.52-7.46 (m,5), 4.31 (s,2), 3.14 (q,6,J=7), 1.35 (t,9,J=7), -0.11 (s,36), -0.61 (q,8,J=5)
26a	7.16 (br s,3), 7.09 (br s,3), 6.81 (t,3,J=7), 6.58 (d,3,J=7), 2.94 (s,12), 2.13 (s,9), 0.25 (q,3,J=3)
27a	7.12 (m,6), 6.83 (d,6,J=8), 2.87 (s,12), 2.22 (s,9), 0.18 (q,3,J=4)
28a	6.90 (br t,1), 6.65 (br d,1,J=7), 6.53 (t,1,J=7), 6.41 (t,1,J=7), 6.27 (s,4), 3.30 (s,12), 2.06 (s,3), 1.95 (s,6), 1.70 (s,12), 0.36 (q,3,J=3)
29a	7.27 (br s,2), 6.59 (br d,2,J=8), 6.52 (s,4), 3.17 (s,12), 2.88 (s,6), 2.21 (s,6), 1.95 (s,12), 0.48 (q,3,J=3)

Verbindung 30a

Methyl(p-trimethylammoniofenyl)dimesitylborat

[Verbindung der Formel I' worin R₁ und R₃ = Mesityl, R₄ = Methyl, R_{2a} = Phenylen und E⁺ = N(CH₃)₃]

Zu einer gerührten Suspension von 1.50 g (0.0033 mol) der Verbindung 29a in 25 ml Dichlormethan werden bei 0°C 0.4 ml (0.0036 mol) Methyltrifluormethylsulfonat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmen lassen und danach 3.5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, und der erhaltene Feststoff wird in Essigester gelöst und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird Magnesiumsulfat behandelt, filtriert und eingeeengt. Es werden 0.35 g (d. h. 27%) eines weißen Feststoffes, dessen Schmelzpunkt 230°C beträgt, erhalten. Das Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum, gemessen in DMSO-d₆, liegt bei -10.38 ppm.

Verbindung 31a

Methyl(p-benzyltrimethylammoniofenyl)dimesitylborat

[Verbindung der Formel I' worin R₁ und R₃ = Mesityl, R₄ = Methyl, R_{2a} = Phenylen und E⁺ = N(CH₃)₃(CH₂-C₆H₅)]

Die Verbindung 31a wird nach der gleichen Methode hergestellt wie die Verbindung 30a. Es werden jedoch anstelle des Methyltrifluormethylsulfonates 2 Äquivalente Benzylbromid in Acetonitril eingesetzt.

III. Anwendungsbeispiele

Beispiel 36

5 Reaktivitätstest in einem Klarlack durch Mischen der folgenden Komponenten wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt:

10,0 g Dipentaerythritol-Monohydroxy-Pentaacrylat, ®SR399, Sartomer (Craynor, Frankreich)

15,0 g Tripropylenglycol-Diacrylat

15,0 g N-Vinylpyrrolidon, Fluka

10 10,0 g Trismethylolpropantriacyrlat, Degussa

50,0 g Urethan-Acrylat ®Actilan AJ20, Societ  National des Poudres et Explosifs

0,3 g Verlaufhilfsmittel ®Byk 300, Byk-Mallinckrodt.

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,4% der zu testenden Borat-Verbindung und 0,3% (N,N-Di-
butyl)dimethylindocarbocyaninchlorid*, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, vermischt. Alle Ope-
rationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden auf eine 300 µm Alumin-
umfolie aufgetragen. Die Stärke der Trockenschicht ist ca. 60–70 µm. Auf diesen Film wird eine 76 µm dicke
Polyesterfolie aufgebracht und auf diesen ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher
optischer Dichte (Stouffer Keil) aufgelegt. Die Probe wird mit einer zweiten UV-transparenten Folie abgedeckt
und auf einer Metallplatte mittels Vakuum angepreßt. Die Belichtung erfolgt während 20 Sekunden im Abstand
von 30 cm mittels einer 4 kW Xenon-Lampe. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt und
die belichtete Schicht wird in einem Ultraschallbad bei 23°C in Ethanol 10 Sekunden lang entwickelt. Die
Trocknung erfolgt bei 40°C während 5 Minuten in einem Umluftofen. Die Empfindlichkeit des verwendeten
Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die
Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das getestete System. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4a–f
zusammengefaßt.

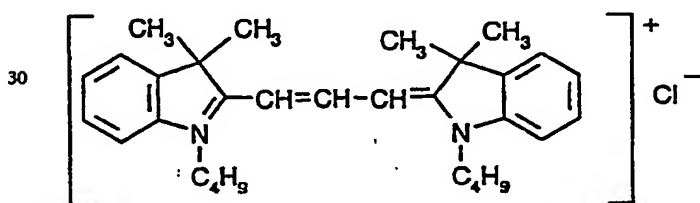


Tabelle 4a

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen
5a	17
5b	21
6a	15
6b	17
9b	15
11a	15
11b	18
23a	18
23e	19

Tabelle 4b

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen	Bleichverhalten*
1a	18	b
13a	17	b
20a	18	-
21a	17	-

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schliesst jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Tabelle 4c

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen	Bleichverhalten*
18b	18	b

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

Tabelle 4d

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen
19a	18

Tabelle 4e

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen
24a	16

Tabelle 4f

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung
25a	6

Tabelle 4g

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung	Bleichverhalten*
26a	15	b
27a	16	b
32a (CG 34-0282)	18	b

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

Tabelle 4h

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung	Bleichverhalten*
28a	17	b
30a	0	-
31a	0	-

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schliesst jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Beispiel 37

Photohärtung eines Monomer-Polymer-Gemisches

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

37,64 g *Sartomer SR 444, Pentaerythritol-triacrylat, (Sartomer Company, Westchester)

10,76 g *Cymel 301, Hexamethoxymethylmelamin (American Cyanamid, USA)

47,30 g *Carboset 525, thermoplastisches Polyacrylat mit Carboxylgruppen (B. F. Goodrich)

4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF, USA)

100,00 g dieser Zusammensetzung werden mit

319,00 g Methylenchlorid und

30,00 g Methanol vermischt.

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit jeweils 0,4% eines erfindungsgemäßen Borates und 0,3% (N,N-Dibutyl)dimethylindocarbocyaninchlorid, bezogen auf den Feststoffgehalt, durch einstündiges Rühren bei Raumtemperatur vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden auf eine 300 µm Aluminiumfolie (10 × 15 cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird zunächst durch 5-minütiges Trocknen bei Raumtemperatur und darauffolgende Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt, woraus eine Trockenschichtstärke von 35 µm resultiert. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Stouffer-Keil) aufgebracht. Mit einer zweiten UV-transparenten Folie wird die Probe abgedeckt und mittels Vakuum auf einer Metallplatte angepreßt. Die Probe wird dann mit einer 4 kW Xenon Lampe im Abstand von 30 cm 40 Sekunden lang belichtet. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 240 Sekunden mit einer 1%igen wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat entwickelt und anschließend bei 60°C 15 Min im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5, 5a und 5b angegeben.

Tabelle 5

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen
2a	20
2b	19
3a	15
4a	18
7a	18
8a	19
15a	20

Tabelle 5a

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen	Bleichverhalten*
24a	19	Farbänderung

Tabelle 5b

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung	Bleichverhalten*
25a	11	b

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schliesst jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Tabelle 5c

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung	Bleichverhalten*
26a	18	b
27a	16	b
32a)	17	-

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schliesst jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Tabelle 5d

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung	Bleichverhalten*
28a	21	b
30a	13	-
31a	14	-

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schliesst jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Beispiel 38

Reaktivität eines Farbstoffborates in einem Klarlack

In eine Formulierung wie in Beispiel 36 werden 0.3% eines erfindungsgemäßen Farbstoff-Boratsalzes eingearbeitet. Die Bereitung Proben, das Belichten, Entwickeln und die Auswertung erfolgen ebenso analog zu Beispiel 36. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen
22b	8

Beispiel 39

Reaktivität eines Farbstoffborates in einer Resistformulierung

In eine Formulierung wie in Beispiel 37 werden 0.3% eines erfindungsgemäßen Farbstoff-Boratsalzes eingearbeitet. Die Bereitung Proben, das Belichten, Entwickeln und die Auswertung erfolgen ebenso analog zu Beispiel 36. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

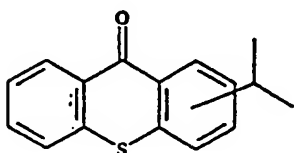
Tabelle 7

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen
22b	8

Beispiel 40

Reaktivität der Borate in Kombination mit Elektronenakzeptoren in einem Klarlack

In eine Formulierung wie in Beispiel 36 werden 0.4% eines erfindungsgemäßen Boratsalzes in Kombination mit jeweils 0.3% Quantacure ITX eingearbeitet.



Quantacure ITX

Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10

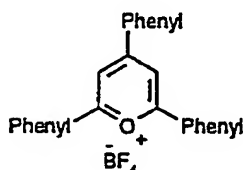
Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen
28a	12
5a	11
1a	13

Beispiel 41

Reaktivität der Farbstoff-Boratsalze in Kombination mit Elektronenakzeptoren in einem Klarlack

In eine Formulierung wie in Beispiel 36 werden 0.3% eines erfindungsgemäßen Farbstoff-Boratsalzes in Kombination mit jeweils 0.3% des Elektronenakzeptors C aus Beispiel 40 eingearbeitet.

Die Bereitung Proben, das Belichten, Entwickeln und die Auswertung erfolgen ebenso analog zu Beispiel 36, wobei jedoch anstelle des (N,N-Dibutyl)dimethylindocarbocyanin-chlorides als Elektronenakzeptor der Pyrilliumfarbstoff C



verwendet wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 11

Verbindung aus Beispiel	Elektronen- akzeptor	Zahl der abgebildeten Stufen
22b	C	13

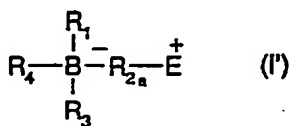
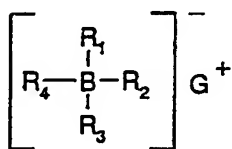
Beispiel 42

Reaktivität der Farbstoff-Boratsalze in Kombination mit Boraten in einem Klarlack

In eine Formulierung wie in Beispiel 36 werden 0.3% des erfindungsgemäßen Farbstoff-Boratsalzes aus Beispiel 22b in Kombination mit 0.3% Tetramethylammonium n-butyltriphenylborat eingearbeitet. Die Bereitung Proben, das Belichten und Entwickeln erfolgen ebenso analog zu Beispiel 36. Es ist ein deutliches Ausbleichen der stärker belichteten Stufen zu beobachten.

Patentansprüche

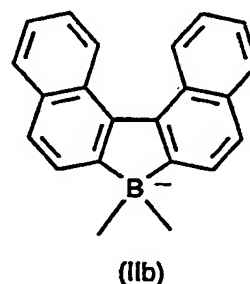
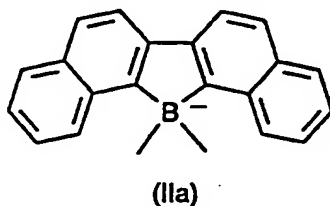
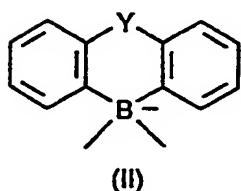
1. Verbindungen der Formel I oder I'



worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, stehen, wobei diese Reste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit $C_1 - C_{20}$ -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem $C_2 - C_{20}$ -Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O,

R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$, oder/und CN substituiert sind, mit der Maßgabe, daß der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffreste in mindestens einer o-Position substituiert sind, oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, bedeuten oder die Reste R_1 und R_2 Brücken bilden, wobei Strukturen der Formel II, IIa oder IIb



entstehen, wobei die aromatischen Ringe in den Formeln II, IIa oder IIb unsubstituiert sind oder mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$ oder/und $R_{12}R_{13}B$ substituiert sind;

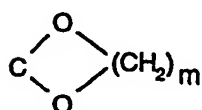
R_{2a} für Phenylen oder einen anderen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, steht, wobei diese Reste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$ oder/und CN substituiert sind, oder R_{2a} Phenyl- C_1-C_6 -Alkylen bedeutet;

R_3 für C_1-C_{20} -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, steht, wobei der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffreste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$ oder/und CN substituiert sind;

R_4 Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenes C_2-C_{20} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Naphthyl- C_1-C_3 -alkyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl, anderer aromatischer Kohlenwasserstoffrest, C_1-C_{20} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Naphthyl- C_1-C_3 -alkyl unsubstituiert sind oder mit OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$ oder/und CN substituiert sind;

E für $R_{14}R_{15}R_{16}P$, $R_6R_{6a}S$ oder $R_8R_{8a}R_7N$ steht;

Y für $(CH_2)_n$, $CH=CH$, $C(O)$, NR_5 , O, $S(O)_p$ oder



steht;

n 0, 1 oder 2 bedeutet;

m 2 oder 3 ist;

p 0, 1 oder 2 bedeutet;

q 0 oder 1 ist;

R_5 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl oder Phenyl, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R_6 und R_{6a} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R_7 , R_8 und R_{8a} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy, $R_6OC(O)$, CN oder/und Halogen substituiert sind, oder R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, welcher zusätzlich O- oder S-Atome enthalten kann;

R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl

bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind, oder R_{12} und R_{13} zusammen mit dem B-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden;

R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_2-C_{12} -Alkenyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, wobei die Reste C_1-C_{12} -Alkyl, C_2-C_{12} -Alkenyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl unsubstituiert oder mit R_6 OCO oder CN substituiert sind, oder R_{14} , R_{15} und R_{16} unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten; und

G für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann,

mit der Maßgabe, daß, wenn R_1 , R_2 und R_3 2,4,6-Trimethylphenyl bedeuten, R_4 kein C_2-C_{20} -Alkyl oder C_2-C_6 -Alkenyl ist.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Phenyl, welches in mindestens einer o-Position mit C_1-C_6 -Alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ oder/und Halogen substituiert ist, bedeuten, oder R_1 und R_2 o-Terphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Chinolinyln oder Isochinolinyln bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1-C_6 -Alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ oder/und Halogen substituiert sind.

3. Verbindungen, nach Anspruch 1, worin R_3 Phenyl, o-, m- oder p-Terphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Chinolinyln oder Isochinolinyln bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1-C_6 -Alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ oder/und Halogen substituiert sind.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R_4 Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O oder NR_5 unterbrochenes C_2-C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_2-C_6 -Alkenyl, Benzyl oder Phenyethyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ oder/und Halogen substituiert sind.

5. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, bedeuten.

6. Verbindungen nach Anspruch 5, worin R_4 C_1-C_{20} -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, bedeutet.

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1—6, worin R_1 und R_2 gleich sind.

8. Verbindungen nach Anspruch 7, worin R_1 , R_2 und R_3 gleich sind.

9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1—8, worin G ein Alkalimetall, ein quaternärer Ammoniumrest, ein Farbstoff-Kation, ein Übergangsmetallkomplex-Kation, ein Sulfonium-, Sulfoxonium-, Phosphonium- oder Iodoniumsalz oder ein UV-Absorber, welcher eine kationische Gruppe enthält, oder ein Rest MgX oder CaX , worin X für C_1-C_8 -Alkoxy oder Halogen steht, ist.

10. Verbindungen der Formel I oder I' nach Anspruch 1, worin

R_1 und R_2 C_1-C_4 -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist oder Phenyl, welches 1- bis 5-fach mit C_1-C_4 -Alkyl, OR_6 und/oder Halogen substituiert ist, bedeuten;

R_{2a} für Phenylen steht;

R_3 C_1-C_4 -Alkyl, welches mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiert ist, unsubstituiertes Phenyl oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_4 -Alkyl, OR_6 , R_7R_8N und/oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet;

R_4 unsubstituiertes oder mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiertes C_1-C_4 -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes Phenyl bedeutet;

m 2 oder 3 ist;

$E R_6R_8R_7N$ bedeutet;

R_6 C_1-C_4 -Alkyl ist;

R_7 , R_8 und R_{8a} unabhängig voneinander C_1-C_4 -Alkyl oder Benzyl bedeuten;

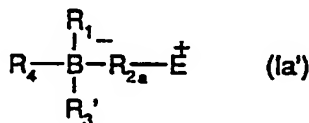
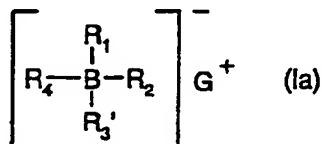
R_9 , R_{10} und R_{11} C_1-C_4 -Alkyl darstellen und

G für Tetra(C_1-C_4 -alkyl)ammonium oder Benzyl-tri(C_1-C_4 -alkyl)ammonium steht.

11. Zusammensetzung enthaltend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

(b) mindestens eine Verbindung der Formel Ia oder Ia'



worin

R_1 , R_2 , R_{2a} , R_4 , E und G wie in Anspruch 1 definiert sind und

R_3 für mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiertes C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_4 -Alkyl, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, steht, wobei der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffreste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$ oder/und CN substituiert sind.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11 enthaltend zusätzlich zu den Komponenten a) und b) mindestens einen Coinitiator (c).

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, worin der Coinitiator (c) ein neutraler, kationischer oder anioni-

schers Farbstoff ist.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, worin der Farbstoff ein Cyaninderivat ist.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 12, worin der Coinitiator (c) ein UV-Absorber ist.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, worin der UV-Absorber ein Thioxanthonderivat, ein Coumarin, Benzophenon, ein Benzophenonderivat oder ein Hexaarylisisimidazolderivat ist.

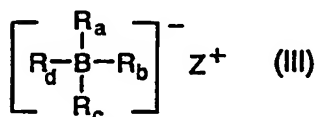
17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11–16, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben dem Photoinitiator (b) noch mindestens einen weiteren Photoinitiator (d) und/oder andere Additive oder Coinitiatoren enthält.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 11, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens einen neutralen, anionischen oder kationischen Farbstoff oder ein Thioxanthon und eine Oniumverbindung.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, enthaltend zusätzlich einen radikalischen Photoinitiator, insbesondere eine α -Aminoketonverbindung.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 17, enthaltend als Photoinitiator (d) ein Titanocen, ein Ferrocen, ein Benzophenon, einen Benzoinalkylether, ein Benzilketal, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenon, ein α -Hydroxycycloalkyl-phenylketon, ein Xanthon, ein Thioxanthon, ein Anthrachinon oder ein Mono- oder Bisacylphosphinoxid oder Mischungen davon als zusätzlichen Photoinitiator.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 11, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens eine Verbindung der Formel III



worin R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander für C_1 – C_{12} -Alkyl, Trimethylsilylmethyl, Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, C_1 – C_6 -Alkylphenyl, Allyl, Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl, C_2 – C_8 -Alkenyl, C_2 – C_8 -Alkynyl, C_3 – C_{12} -Cycloalkyl oder gesättigte oder ungesättigte heterozyclische Reste stehen, wobei die Reste Phenyl, anderer aromatischer Kohlenwasserstoff, Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl, gesättigter oder ungesättigter heterozyclischer Rest unsubstituiert oder oder 1- bis 5-fach mit C_1 – C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, $S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2 – C_{20} -Alkyl, OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, Halogen, $R_9R_{10}P(O)_q$, oder/und CN substituiert sind,

p 0, 1 oder 2 bedeutet;

q 0 oder 1 ist;

R_5 Wasserstoff, C_1 – C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1 – C_6 -Alkyl oder Phenyl, wobei die Reste Phenyl- C_1 – C_6 -Alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R_6 C_1 – C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl oder Phenyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1 – C_{12} -Alkyl, C_3 – C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy, $R_6OC(O)$, CN oder/und Halogen substituiert sind, oder

R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, welcher zusätzlich O- oder S-Atome enthalten kann;

R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander C_1 – C_{12} -Alkyl, C_3 – C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander C_1 – C_{12} -Alkyl, C_3 – C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind, oder R_{12} und R_{13} zusammen mit dem B-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden; und

Z für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann, insbesondere Alkalimetalle, Ammonium oder Tetraalkylammonium.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 11, enthaltend mindestens ein Borat der Formel Ia oder Ia' und mindestens einen Farbstoff, der während oder nach der Bestrahlung seine Farbe verändert oder verliert, wobei dieser Farbstoff auch als Kation Bestandteil der Verbindung der Formel Ia oder Ia' sein kann.

23. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11–22, enthaltend 0,05 bis 15, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, der Komponente (b) oder der Komponenten (b) und (d), bezogen auf die Zusammensetzung.

24. Verwendung von in Anspruch 1 definierten Verbindungen als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

25. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I oder I' in Kombination mit mindestens einem Coinitiator eingesetzt werden.

26. Verwendung nach einem der Ansprüche 24 oder 25 in Kombination mit einem anderen Photoinitiator und/oder anderen Additiven.

27. Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Ver-

bindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, daß zu den oben genannten Verbindungen mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin G für einen Farbstoffrest steht, oder mindestens eine Verbindung der Formel I oder I' nach Anspruch 1 in Kombination mit einem Elektronenakzeptor, zugegeben wird und mit Licht aus dem Infrarotbereich über den UV-Bereich bis zur Wellenlänge von 200 nm bestrahlt wird.

28. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11—23 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, optischen Schaltern und Lichtwellenleitern, Farbprüfsystemen, zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von Verbundmassen, zur photographischen Reproduktion, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

29. Verfahren nach Anspruch 27 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, optischen Schaltern und Lichtwellenleitern, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, zur photographischen Reproduktion, für Farbprüfsysteme, zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von Verbundmassen, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, sowie zur Herstellung von Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

30. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11—23 beschichtet ist.

31. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein beschichtetes Substrat nach Anspruch 30 bildmäßig belichtet wird und die unbelichteten Anteile danach mit einem Lösemittel entfernt werden.

32. Verfahren zur Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein beschichtetes Substrat nach Anspruch 30 mittels eines beweglichen Laserstrahls (ohne Maske) belichtet wird und die unbelichteten Anteile anschließend mit einem Lösungsmittel entfernt werden.

33. Verwendung der Verbindungen der Formel I oder I', oder der Formel Ia oder Ia' als Initiator für die thermische Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.

34. Verfahren zur thermischen Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I oder I', oder der Formel Ia oder Ia' zugesetzt wird.

- Leerseite -